

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jean-Pierre CAYREL

Ingénieur-chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ALCOOLS PRIMAIRES
ALPHA-ETHYLENIQUES A FONCTIONS COMPLEXES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 10 Juillet 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE Président

R. PÂRIS

J. CHOPIN

} Membres du Jury

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jean-Pierre CAYREL

Ingénieur-chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

Première Thèse

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ALCOOLS PRIMAIRES
ALPHA-ETHYLENIQUES A FONCTIONS COMPLEXES**

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ



Soutenues le 10 Juillet 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE

Président

R. PÂRIS

J. CHOPIN

} Membres du Jury



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553428_0002

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES.

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER.

Assesseurs.

MM. MESNARD
BOIDIN.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie

MM.	MERLIN	Chimie analytique
	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire.

MM.	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale
Mle	MAITROT	Physique
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C. S. U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
MM.	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
M.	LEMOIGNE	Botanique.

Maîtres de Conférences.

MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale

MM.	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique M. P. C.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle	CALAIS	Mathématiques C. S. U.
M.	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale.

Maître de Conférences adjoint.

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller Administratif.

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal Honoraire.

M.	ROUX.
----	-------

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COLONGE
DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON
TITULAIRE DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.

A MES PARENTS .

A MA FEMME .

A MES ENFANTS .

Le présent travail a été effectué de 1961 à 1965 au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de LYON.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre respectueux attachement et notre profonde reconnaissance pour la bienveillante sollicitude avec laquelle il nous a constamment guidé dans nos recherches.

Nous remercions Messieurs les Professeurs R. PÂRIS et J. CHOPIN pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à la COMPAGNIE DES TEXTILES ARTIFICIELS ET SYNTHETIQUES, pour l'aide matérielle grâce à laquelle ce travail a pu être entrepris et conduit à sa fin, et tout particulièrement à Monsieur de la CHAPELLE, Directeur Général-adjoint et à Monsieur JULHIET, Directeur du Personnel, pour la sollicitude qu'ils ont toujours témoignée à notre égard.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON, dont l'enseignement et les conseils nous ont été précieux.

Nous tenons à remercier le personnel du Laboratoire de Microanalyse C.N.R.S. de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon et particulièrement Monsieur SEMET pour sa collaboration amicale et dévouée.

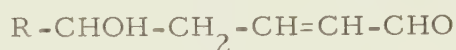
Nous remercions également Monsieur DELMAU, Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon pour la contribution qu'il a apportée à notre étude en résonance magnétique nucléaire.

Nos remerciements s'adressent aussi à Madame Y. RANC, pour son aide si précieuse au cours de la rédaction de ce travail.

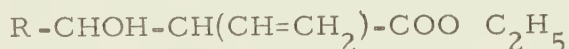
Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre sincère amitié.

INTRODUCTION

Une première partie de nos travaux a été consacrée à l'étude des possibilités de préparation d'aldéhydes α -éthyléniques δ -alcools



L'application de la réaction de Reformatsky entre le γ -bromocrotonate d'éthyle et différents aldéhydes simples nous a conduit à côté des esters du type



aux esters d'acides α -éthyléniques δ -alcools attendus :



Mais, par réduction de ces derniers, nous n'avons pu obtenir les glycols monoéthyléniques correspondants.

Dans une deuxième partie nous avons envisagé la préparation d'aldéhydes α -éthyléniques ϵ -alcools



Dans ce but nous avons effectué des réactions de condensation entre le chloro-4 butène-2 ol-1 et différents esters d'acides β -cétoniques ce qui conduit aux alcools primaires α -éthyléniques ϵ -cétoniques



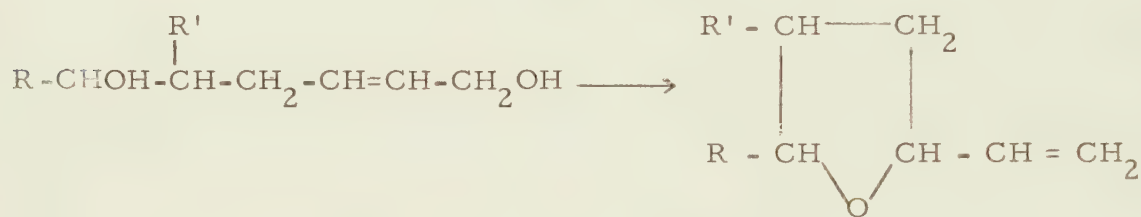
Par action du borohydrure de lithium ces composés donnent les glycols correspondants



Nous avons oxydé ces derniers en aldéhydes par le bioxyde de manganèse.

Les condensations entre γ -bromocrotonate d'éthyle et esters d'acides β -cétoniques pouvaient théoriquement nous conduire aux mêmes aldéhydes-alcools mais nous avons été ramené au problème de la réduction des composés obtenus.

Enfin dans une dernière partie nous avons étudié la déshydratation des glycols précédents en polyalcoyltétrahydrofurannes



Nous diviserons notre travail en trois parties principales :

- I - Condensations sur le γ -bromocrotonate d'éthyle et réductions des composés obtenus
- II - Condensations sur le chlorobuténol et réductions des composés obtenus
- III - Préparation de vinyltétrahydrofurannes.
Préparation d'alcoyltétrahydrofurannylacétaldéhydes.
Préparation d'acides alcoyltétrahydrofurannylacétiques.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

REACTION DE REFORMATSKY ENTRE γ -BROMOCROTONATE D'ETHYLE ET DIFFERENTS ALDEHYDES SIMPLES

PARTIE THEORIQUE

A - Bibliographie

L'application de la réaction de Reformatsky nous offrait une possibilité d'accéder aux aldéhydes α -éthyléniques δ -alcools. La condensation du γ -bromocrotonate d'éthyle sur un aldéhyde saturé conduit en effet à un ester d'acide α -éthylénique δ -alcool.

FUSON et ARNOLD (1) furent les premiers en 1938 à réaliser des condensations entre γ -bromocrotonate ou γ -iodocrotonate et deux aldéhydes : le benzaldéhyde et le p. chlorobenzaldéhyde. Les résultats assez imprécis montrèrent toutefois qu'avec le parachlorobenzaldéhyde il y avait déshydratation partielle de l'ester obtenu. Ces travaux furent repris par ZIEGLER (2) qui obtint un rendement de 70 % avec le benzaldéhyde, mais uniquement l'ester déshydraté avec l'aldéhyde cinnamique. En 1946 VAN DORPS et ARENS (3) utilisent cette réaction pour la synthèse de la vitamine A, puis en 1947 ENGLISH et GREGORY (4) préparent cinq esters du type :



R = phényl, cyclohexyl, cyclopentényl, cyclopentyl, furyl

Ce fut seulement en 1949 que JONES (5) montra la possibilité d'une transposition rétroallylique et par conséquent l'obtention d'esters du type :

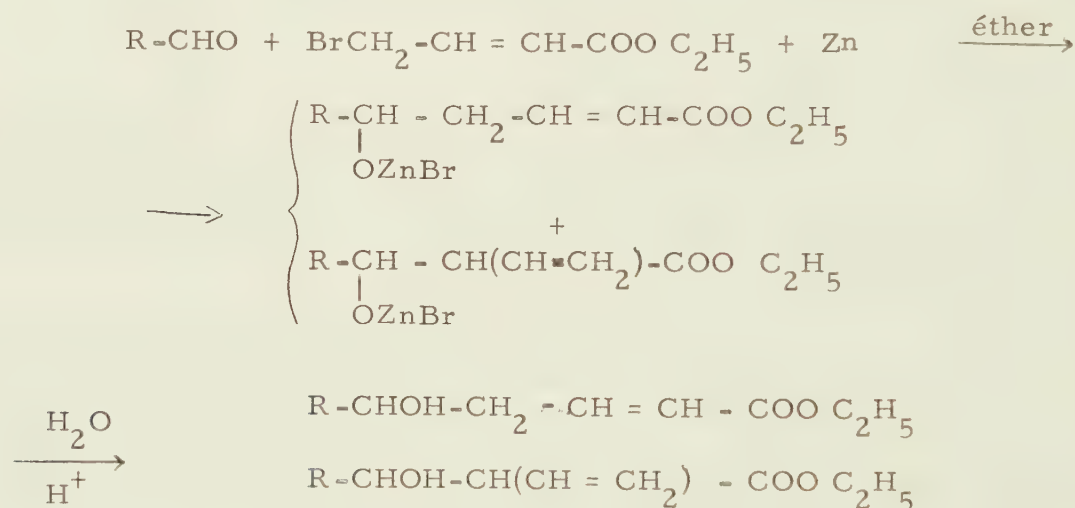


Depuis cette date quelques travaux ont été effectués dans ce sens avec le trimethoxy-3,4,5 benzaldéhyde (6), l'heptanal, le cyclopentylformaldéhyde (7), des alcoylbenzaldéhydes (8).

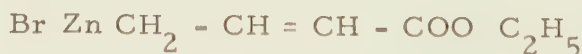
Aucune recherche systématique n'a été effectuée sur les premiers termes des aldéhydes aliphatiques saturés . Nous signalons cependant les travaux particulièrement intéressants de J. COLONGE et J. VARAGNAT (9) sur les premiers termes des cétones aliphatiques saturés.

B - Mécanisme

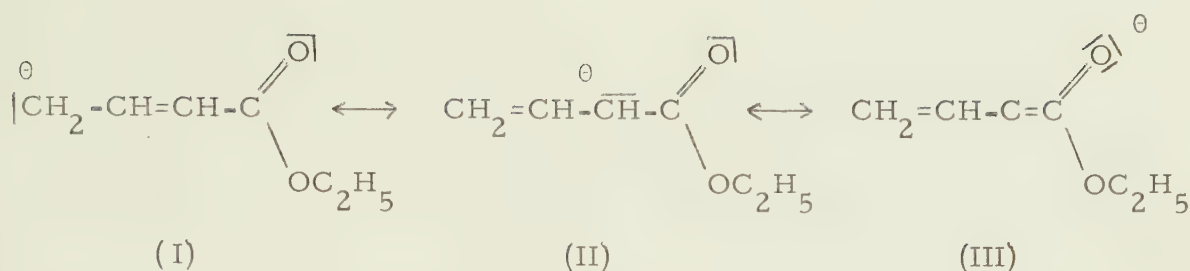
Globalement, la réaction correspond à l'équation :



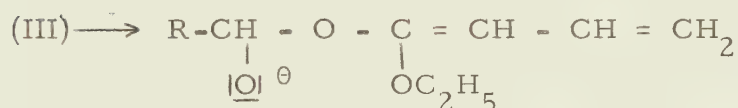
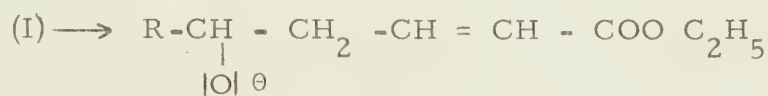
Dans un premier stade, l'atome de brome allylique du γ -bromocrotonate d'éthyle étant très actif peut réagir sur le zinc pour donner un dérivé organozincique :



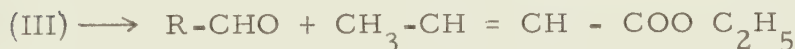
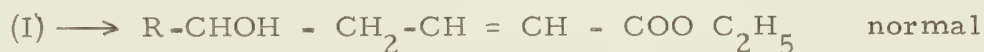
L'ionisation spontanée de la liaison carbone-métal (9) provoque la formation d'un carbanion (I) qui peut évoluer par déplacements électroniques jusqu'aux formes limites mésomères (II) et (III)



L'aldéhyde réagissant conduit à trois nouveaux carbanions



qui par hydrolyse donnent les esters correspondants



La réaction s'effectue donc suivant trois voies concurrentes.

C- Résultats

L'obtention des trois esters - normal (I), anormal (II) et crotonate d'éthyle (III) - confirme bien ce mécanisme. Mis à part le cas du benzaldéhyde, pour lequel nous n'avons pu déterminer la proportion des esters des types I et II, nous constatons que les rendements varient suivant la nature du carbone en alpha du groupement carbonyle (Tableau I).

Le pourcentage en ester normal est plus élevé lorsque le carbone en alpha est tertiaire que lorsque celui-ci est secondaire. Mais le rendement global diminue lorsque le pourcentage en ester normal augmente. Il apparait donc que le carbanion (II) est la forme limite la plus favorisée, le carbanion (I) ne prenant une part importante dans la réaction que lorsque le carbanion (II) est encombré.

Ces faits avaient déjà été constatés par COLONGE et VARAGNAT (9) à propos de la condensation des cétones sur le γ -bromocrotonate d'éthyle.

Etude spectrographique ultraviolette

Les esters du type (I) se différencient de ceux du type (II) par leur plus forte absorption en lumière ultraviolette dans la région 210-215 m μ (7).

Nous avons donc effectué les spectres ultraviolets de deux composés isomères, chacun en solution dans l'alcool absolu



8,490 mg en solution dans 50 cm³ d'alcool absolu
maximum d'absorption à 217 m μ $\epsilon_{213 \text{ m}\mu} = 407$



0,934 mg en solution dans 50 cm³ d'alcool absolu
maximum d'absorption à 213 m μ $\epsilon_{213 \text{ m}\mu} = 9200$

Etude spectrographique infra-rouge

Nous avons étudié successivement les spectres de trois esters normaux et ceux de trois esters anormaux.

Esters normaux (type I) :

- méthyl-6 heptène-2 ol-5 oate d'éthyle (spectre n°1)
- octène-2 ol-5 oate d'éthyle (spectre n°2)
- méthyl-7 octène-2 ol-5 oate d'éthyle (spectre n°3)

sur ces spectres apparaissent les bandes d'absorption caractéristiques :

- des vibrations de valence O-H :

3470 cm^{-1} FF(1), 3440 cm^{-1} FF(2) , 3430 cm^{-1} FF(3)

- des vibrations de valence = C-H :

3030 cm^{-1} (1) , 3005 cm^{-1} (2, 3)

ce sont uniquement des décrochements sur le spectre

- des vibrations de valence C=O :

1720 cm^{-1} FF(1), 1718 cm^{-1} FF (2, 3)

- des vibrations de valence C=C- :

1660 cm^{-1} (1), 1650 cm^{-1} m (2), 1670 cm^{-1} m (3)

- des vibrations de valence C-O- dans les groupements esters :

1162 cm^{-1} F(1), 1178 cm^{-1} F(2), 1170 cm^{-1} F(3)

- des vibrations de valence C-O- dans les groupements alcools :

1042 cm^{-1} F (1, 3), 1040 cm^{-1} F(2)

- des vibrations de déformation dans les groupements -CH=CH trans :

980 cm^{-1} m (1, 2), 982 cm^{-1} m (3)

Esters anormaux (type II) :

- vinyl-2 methyl-4 pentanol-3 oate d'éthyle (spectre n°4)

- vinyl-2 pentanol-3 oate d'éthyle (spectre n°5)

- vinyl-2 méthyl-5 hexanol-3 oate d'éthyle (spectre n°6)

Nous retrouvons sur ces spectres les bandes d'absorption caractéristiques :

- des vibrations de valence O-H :

3490 cm^{-1} FF(4), 3460 cm^{-1} FF(5), 3450 cm^{-1} FF(6)

- des vibrations de valence C-H dans les groupements -CH=CH₂ :

3075 cm^{-1} f , 3005 cm^{-1} décroch. (4)

3075 cm^{-1} f , 3015 cm^{-1} décroch. (5)

3080 cm^{-1} f , 3015 cm^{-1} décroch. (6)

- des vibrations de valence C=O

1720 cm^{-1} FF (4) , 1722 cm^{-1} FF (5), 1725 cm^{-1} FF (6)

- des vibrations de valence -C=C-

1630 cm^{-1} m (4), 1640 cm^{-1} m (5,6)

- des vibrations de valence C-O dans les groupements esters

1175 cm^{-1} F (4), 1178 cm^{-1} F (5), 1180 cm^{-1} F (6)

- des vibrations de valence C-O- dans les groupements alcools

1024 cm^{-1} F (4), 1030 cm^{-1} F (5,6)

- des vibrations de déformation dans les groupements -CH=CH₂

997 cm^{-1} , 920 cm^{-1} F (4)

993 cm^{-1} , 922 cm^{-1} F (5)

996 cm^{-1} , 922 cm^{-1} F (6)

TABLEAU I



R	Nature des carbones		Rdt global %	% ester		Eb ₁		n _D ²⁵		d ₄ ²⁵		Formule brute
	α	β		normal	anormal	normal	anormal	normal	anormal	normal	anormal	
CH ₃ -CH ₂ -	II	I	72	32	68	96	58	1,4588	1,4425	1,009	0,985	C ₉ H ₁₆ O ₃
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	II	II	74	32	68	107	69	1,4518	1,4437	0,980	0,966	C ₁₀ H ₁₈ O ₃
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - CH ₃	II	III	62,5	33	67	109	72	1,4579	1,4431	0,986	0,956	C ₁₁ H ₂₀ O ₃
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - CH ₃	III	I	40	60	40	99	64	1,4586	1,4555	0,995	0,975	C ₁₀ H ₁₈ O ₃
C ₆ H ₅	Cycle benzénique		58	?	?	Eb _{0,4} =116-118						C ₁₃ H ₁₆ O ₃

PARTIE EXPERIMENTALE

Matières premières

- γ -bromocrotonate d'éthyle

Nous le préparons par bromuration du crotonate d'éthyle au moyen du N-bromosuccinimide selon les méthodes de ZIEGLER (10) et SCHMID (11). Rendement : 60 % par rapport au N-bromosuccinimide.

- Crotonate d'éthyle

Nous estérifions l'acide crotonique (butène-2 o'que trans du commerce) par le mélange alcool éthylique absolu, acide sulfurique concentré. Rendement 73 %.

- N-bromosuccinimide

Nous traitons par la soude et le brome en présence de glace le succinimide régénéré lors de la préparation du γ -bromocrotonate d'éthyle.

- Aldéhydes

Ce sont des produits commerciaux.

Mode opératoire général

Dans un ballon tricol de 1 litre muni d'un réfrigérant ascendant, d'une boule à brome et d'une agitation centrale on place 60 g de zinc pulvérulent (0,9 atome) et quelques cm³ d'un mélange de 154 g de γ -bromocrotonate d'éthyle (0,8 mole), de 1 mole d'aldéhyde et de 200 cm³ d'éther anhydre. La réaction étant amorcée par un léger chauffage, on ajoute d'un seul coup 50 cm³ d'éther anhydre pour la ralentir, puis lentement le reste du mélange de manière à entretenir une douce ébullition. L'addition terminée, on chauffe à reflux durant 1/2 heure. Une fois la masse réactionnelle refroidie, on filtre l'excès de zinc et hydrolyse sur un mélange glace-acide sulfurique concentré. On extrait à l'éther, les fractions éthérées groupées sont lavées plusieurs fois à l'eau, puis avec une solution saturée de bicarbo-

nate de sodium jusqu'à absence de précipitation de sels de zinc, puis à nouveau à l'eau jusqu'à pH neutre. Après séchage sur carbonate de potassium anhydre, l'éther est chassé et le résidu distillé sous pression réduite.

1°) Condensation sur le propanal

Après traitement nous obtenons 49,5 g d'une huile jaune distillant sous 1 mm de mercure entre 55 et 100° C. Trois distillations fractionnées successives nous permettent de séparer les fractions suivantes

- | | | |
|---------------------------|-------|---|
| a) Eb ₁ = 57,5 | - 62° | 17,5 g vinyl-2 pentanol-3 oate d'éthyle |
| b) Eb ₁ = 62 | - 93° | 9 g fraction intermédiaire |
| c) Eb ₁ = 93 | - 97° | 8,5 g heptène-2 ol-5 oate d'éthyle |

Vinyl-2 pentanol-3 oate d'éthyle $C_9H_{16}O_3$
 $CH_3-CH_2-CHOH-CH(CH=CH_2)-COOC_2H_5$

Liquide incolore $Eb_1 = 58-58,5$; $n_D^{25} = 1,4425$; $d_4^{25} = 0,985$
R. M. Calc. 46,47 ; obs. 46,30

Analyse	$C_9H_{16}O_3$	: Calc. % :	C	62,76	H	9,36
		Tr.	:	62,82		9,36

Heptène-2 ol-5 oate d'éthyle $C_9H_{16}O_3$

$CH_3-CH_2-CHOH-CH_2-CH=CH-COOC_2H_5$

Liquide incolore $Eb_1 = 95-96^\circ$; $n_D^{25} = 1,4588$; $d_4^{25} = 1,009$
R.M. Calc. 46,47; obs. 46,66

Analyse	$C_9H_{16}O_3$	:	Calc. %	:	C	62,76		H	9,36
			Tr.	:		61,95			9,49

2°) Condensation sur le butanal

Cette réaction donne 55 g d'une huile jaune pâle qui, après trois rectifications, nous permet d'isoler les fractions :

- a) Eb₁ = 68-71°, 5 26 g vinyl-2 hexanol-3 oate d'éthyle
 b) Eb₁ = 71,5-103° 9 g fraction intermédiaire
 c) Eb₁ = 103-108° 12 g octène-2 ol-5 oate d'éthyle

Vinyl-2 hexanol-3 oate d'éthyle C₁₀H₁₈O₃



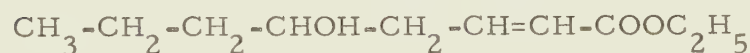
Liquide incolore, Eb₁ = 69-69°5 ; n_D²⁵ = 1,4437 ; d₄²⁵ = 0,966

R.M. Calc. 51,09 ; obs. 50,91

Analyse C₁₀H₁₈O₃ : Calc.% : C 64,49 H 9,74

Tr. : 64,67 9,84

Octène-2 ol-5 oate d'éthyle C₁₀H₁₈O₃



Liquide incolore, Eb₁ = 106-107° ; n_D²⁵ = 1,4518 ; d₄²⁵ = 0,980

R.M. Calc. 51,09 ; obs. 51,24

Analyse C₁₀H₁₈O₃ : Calc.% : C 64,49 H 9,74

Tr. : 64,24 9,95

3°) Condensation sur l'isobutanal

Nous obtenons 29,5 g d'une huile jaune, laquelle fractionnée dans les mêmes conditions que précédemment nous conduit à

- a) Eb₁ = 63-68° 8 g vinyl-2 méthyl-4 pentanol-3 oate d'éthyle
 b) Eb₁ = 68-93° 4 g fraction intermédiaire
 c) Eb₁ = 93-99° 12 g méthyl-6 heptène-2 ol-5 oate d'éthyle

Vinyl-2 méthyl-4 pentanol-3 oate d'éthyle C₁₀H₁₈O₃



Liquide incolore, $Eb_1 = 64-65^\circ$; $n_D^{25} = 1,4455$; $d_4^{25} = 0,975$

R.M. Calc. 51,09 ; Obs. 50,85

Analyse $C_{10}H_{18}O_3$: Calc. % : C 64,49 H 9,74
Tr. : 64,42 9,53

Méthyl-6 heptène-2 ol-5 oate d'éthyle

$C_{10}H_{18}O_3$



Liquide incolore, $Eb_1 = 98-99^\circ$; $n_D^{25} = 1,4586$; $d_4^{25} = 0,995$

R.M. Calc. 51,09 ; obs. 51,13

Analyse $C_{10}H_{18}O_3$: Calc. % : C 64,49 H 9,74
Tr. : 64,54 9,49

4°) Condensation sur l'isovaléral

Après avoir chassé l'éther, il reste un résidu pesant 50 g, lequel fractionné trois fois nous donne :

- a) $Eb_{0,9} = 70-74^\circ 5$ 17 g vinyl-2 méthyl-5 hexanol-3 oate d'éthyle
- b) $\begin{cases} Eb_{0,9} = 74,5-105^\circ & 11 \text{ g fraction intermédiaire} \\ Eb_{0,25} = 70-100^\circ \end{cases}$
- c) $Eb_{0,25} = 100-105^\circ$ 10 g méthyl-7 octène-2 ol-5 oate d'éthyle

Vinyl-2 méthyl-5 hexanol-3 oate d'éthyle

$C_{11}H_{20}O_3$



Liquide incolore, $Eb_{0,9} = 71-71^\circ 5$; $n_D^{25} = 1,4431$; $d_4^{25} = 0,956$

R.M. Calc. 55,71 ; obs. 55,54

Analyse $C_{11}H_{20}O_3$: Calc. % : C 65,97 H 10,07
Tr. : 65,87 10,10

Méthyl-7 octène-2 ol-5 oate d'éthyle



Liquide incolore, $Eb_{0,25} = 103-104^\circ$; $n_D^{25} = 1,4579$; $d_4^{25} = 0,986$

R.M. Calc. 55,71 ; obs. 55,40

Analyse $C_{11}H_{20}O_3$: Calc. % : C 65,97 H 10,07

Tr. : 65,57 9,96

5°) Condensation sur le benzaldéhyde

Par distillation des produits de réaction nous obtenons 51 g d'une huile visqueuse dont la température d'ébullition est comprise entre 105 et 125°C sous 0,2 mm de mercure. L'analyse spectrale infrarouge nous a montré que ce mélange contenait les deux isomères normaux et anormaux mais nous n'avons pu les isoler, leurs points d'ébullition devant être très voisins. De plus ces composés se dégradent rapidement à la température de distillation.

Nous avons fait plusieurs essais et comme à chaque fois nous avons trouvé les mêmes constantes physiques nous les donnons ici à titre indicatif.

$Eb_{0,4} = 116-118^\circ$; $n_D^{25} = 1,5080$; $d_4^{25} = 1,072$;

R.M. Calc. 61,35 ; obs. 61,24

Analyse $C_{13}H_{16}O_3$: Calc. % : C 70,88 H 7,32

Tr. : 70,30 7,27

CHAPITRE II

CONDENSATION DU γ -BROMOCROTONATE D'ETHYLE AVEC LES DERIVES SODES DE COMPOSES A HYDROGENE MOBILE

PARTIE THEORIQUE

Bibliographie

Les condensations entre dérivés sodés de composés à hydrogène mobile et dérivés halogénés sont utilisées depuis très longtemps en synthèse organique. Cependant, jusqu'à présent, aucun essai n'a été effectué avec le γ -bromocrotonate d'éthyle et, nous pouvons seulement signaler des travaux déjà anciens relatifs à l' α -chlorocrotonate d'éthyle (12).

Ces réactions nous permettent, en utilisant, soit un ester acétylacétique, soit un ester malonique, d'aboutir respectivement à des di- ou triesters constituant une étape dans une synthèse possible d'aldéhydes α -éthyléniques ε -alcools.

Mécanisme - Résultats

Nous exposerons plus loin, le mécanisme de ces condensations, à propos de réactions semblables avec le chloro-4 butène-2 ol-1 (IIème partie Chapitre I)

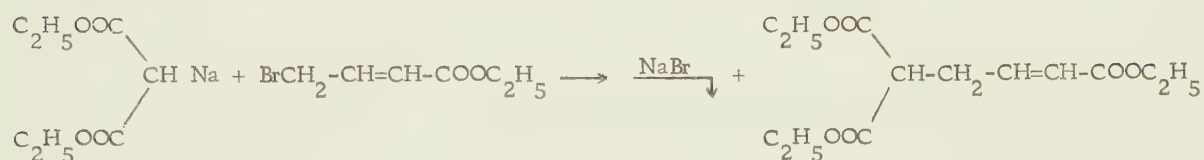
Nous avons condensé le γ -bromocrotonate d'éthyle avec :

- le propanedioate d'éthyle (malonate d'éthyle)- Rdt 21 %
- le butanone-2 oate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle)- Rdt 60 %

Dans les deux cas les polyesters obtenus sont des composés à point d'ébullition élevé ayant tendance à se décomposer à la distillation et, en conséquence, leurs analyses sont défectueuses.

PARTIE EXPERIMENTALE

Condensation avec le malonate d'éthyle



L'appareil utilisé se compose d'un ballon de 1 litre à quatre cols muni d'un réfrigérant ascendant (avec tube desséchant à chlorure de calcium), d'une boule à brome, d'une gaine thermométrique et d'une agitation centrale.

On prépare l'éthylate de sodium selon la technique habituelle en ajoutant par le haut du réfrigérant, assez rapidement pour entretenir une réaction vive, 7,15 g (0,311 atome-g.) de sodium en fragments à 400 cm³ d'alcool absolu.

Lorsque tout le sodium est dissous, on ajoute d'un seul coup 50 g (0,311 mole) de malonate d'éthyle en agitant vivement. Après refroidissement on coule, goutte à goutte, 60 g de γ -bromocrotonate d'éthyle (0,311 mole). Le milieu rougit puis se trouble. Une fois l'addition terminée, on chauffe durant 1 heure à reflux en agitant, puis, on chasse l'alcool. On ajoute 200 cm³ d'eau pour dissoudre le bromure de sodium formé et extrait à l'éther. Après lavage à l'eau et séchage sur sulfate de sodium, on chasse l'éther et distille sous pression réduite le résidu qui est rouge à reflets verts.

En tête passe le malonate d'éthyle qui n'a pas réagit

$$\text{Eb}_{0,8} = 51-53^\circ : 18 \text{ g}$$

le produit de condensation est recueilli ensuite

$$\text{Eb}_{0,8} = 133-138^\circ, 22 \text{ g, rendement } 21 \%$$

On ne retrouve pas de γ -bromocrotonate d'éthyle et il reste un résidu assez important, indistillable sans décomposition, qui doit être le produit correspondant à la condensation de 2 molécules de γ -bromocrotonate d'éthyle sur le malonate d'éthyle.

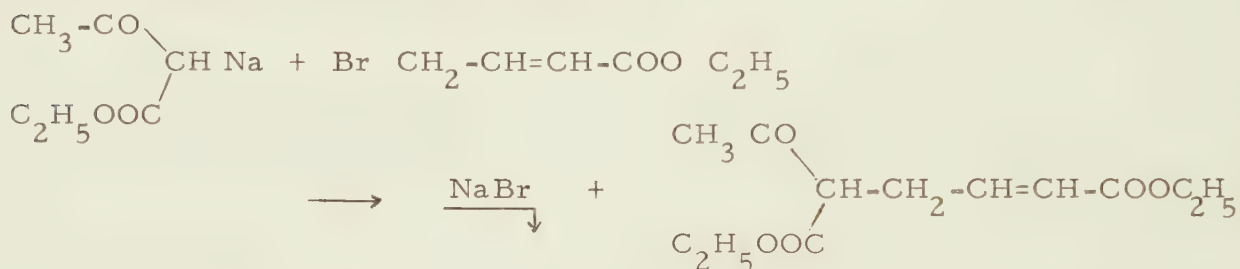
Triester éthylique du carboxy-2 hexène-4 dioïque $C_{13}H_{20}O_6$
 $(C_2H_5OOC)_2CH-CH_2-CH=CH-COOC_2H_5$

Liquide jaune pâle, $Eb_{0,8} = 134^\circ$; $n_D^{25} = 1,4504$; $d_4^{25} = 1,099$

R.M. Calc. 66,65 ; obs. 66,5

Analyse $C_{13}H_{20}O_6$: Calc. % : C 57,34 H 7,39
 Tr. : 56,15 7,12

Condensation avec l'acétylacétate d'éthyle



Nous utilisons exactement le même appareillage et le même mode opératoire qu'avec le malonate d'éthyle.

Pour 77 g (0,4 mole) de γ -bromocrotonate d'éthyle on utilise 9,2 g (0,4 atome-g) de sodium, 52 g (0,4 mole) d'acétylacétate d'éthyle et 500 cm³ d'alcool absolu.

A la distillation, on recueille

$Eb_{0,7} = 41-43^\circ$ 8 g : acétylacétate d'éthyle

$Eb_{0,7} = 118-120^\circ$ 60 g

Rendement 60 %

Diester éthylique de l'acétyl-5 hexène-2 dioïque $C_{12}H_{18}O_5$
 $CH_3-CO-CH(COOC_2H_5)-CH_2-CH=CH-COOC_2H_5$

Liquide jaune clair, $Eb_{0,7} = 118^\circ$; $n_D^{25} = 1,4687$; $d_4^{25} = 1,108$

R.M. Calc. 60,5 ; obs. 60,8

Analyse $C_{12}H_{18}O_5$: Calc. % : C 59,90 H 7,49
 Tr. : 59,20 7,38

CHAPITRE III

REDUCTION DES ESTERS OBTENUS A PARTIR DU γ -BROMOCROTONATE D'ETHYLE

PARTIE THEORIQUE

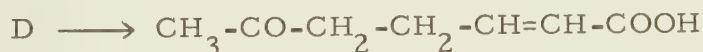
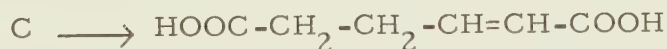
Bibliographie

A partir du γ -bromocrotonate d'éthyle nous avons obtenu 4 sortes de composés :

- par réaction de Reformatsky

- $\left\{ \begin{array}{l} \text{A, les esters du type II : } R\text{-CHOH-CH(CH=CH}_2\text{)-COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{B, les esters du type I : } R\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH=CH-COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$
- C, avec le malonate d'éthyle : $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{CH-CH}_2\text{-CH=CH-COOC}_2\text{H}_5$
- D, avec l'acétyl acétate d'éthyle : $\text{CH}_3\text{-CO-CH(COOC}_2\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CH=CH-COOC}_2\text{H}_5$

Seuls les composés B, C, D, nous intéressaient, comme pouvant nous conduire par réduction à des δ ou ϵ -glycols α -monoéthyléniques. Pour cela les composés C et D sont d'abord saponifiés et décarboxylés



L'hydrure double de lithium et d'aluminium a été largement utilisé jusqu'à présent en synthèse organique. Il présente l'avantage d'être très réactif vis à vis de nombreuses fonctions sans toutefois provoquer de

phénomènes d'isomérisation ou de scission de la molécule comme c'est parfois le cas avec d'autres réducteurs. Cet hydrure double est intéressant pour la réduction des esters et particulièrement des esters éthyléniques.

On l'utilise normalement en solution dans l'éther entre -10 et -15°C (13) (14) (15) (16) mais certains auteurs semblent préférer une réaction à plus basse température entre -40 et -60° (17) (18) (19). Cependant dans certains cas, il semble impossible d'empêcher la saturation de la liaison éthylénique (20).

Quant à l'hydrure double de lithium et de bore, couramment utilisé depuis les travaux de PAUL (21), il offre aussi une possibilité de réduction des esters en l'utilisant dans le tétrahydrofur à reflux, mais il n'est pas plus sélectif que le précédent vis à vis des esters α -éthyléniques.

Résultats

Seuls les composés du type A qui ne sont pas des esters α -éthyléniques nous ont conduit à des glycols éthyléniques.

Les composés B nous ont toujours donné des mélanges d'ester éthylénique, de glycol éthylénique et de glycol saturé, inséparables par distillation. Leur instabilité nous a éliminé la possibilité de les isoler par chromatographie gazeuse.

Le composé D conduit après saponification et décarboxylation à un acide α -éthylénique encore plus difficilement réductible en glycol.

Par contre, traité à froid par l'hydrure de lithium et de bore, il donne aisément un acide α -éthylénique ϵ -alcool. Vu son analogie avec le composé D nous n'avons pas essayé la réduction de C.

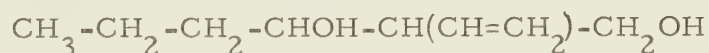
PARTIE EXPERIMENTALE

I - Réduction du vinyl-2 hexanol-3 oate d'éthyle

Dans un ballon de 1 litre à quatre cols équipé d'une boule à brome, d'un réfrigérant ascendant (avec tube à chlorure de calcium), d'une gaine thermométrique et d'une agitation centrale, on place 400 cm³ d'éther anhydre puis, 5 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium en poudre (excès 75 %). On refroidit à -10°C et coule, goutte à goutte, en agitant, une solution de 18,6 g d'ester (0,1 mole) dans 100 cm³ d'éther anhydre. Une fois l'addition terminée on agite encore durant 1/2 heure en maintenant la température vers -5°C puis on refroidit vers -15° et détruit l'excès d'hydrure par 20 cm³ d'eau. On hydrolyse ensuite avec 100 cm³ d'acide sulfurique 2N. On décante, extrait la couche aqueuse à l'éther. Les fractions étherées sont groupées, lavées une fois par 10 cm³ d'eau et séchées sur carbonate de potassium. Après séchage on chasse l'éther et distille sous pression réduite.

On obtient sous 1 mm entre 92 et 94°, 11 g de vinyl-2 hexanediol 1-3.

Vinyl-2 hexanediol-1,3



Liquide incolore, $\text{Eb}_1 = 93^\circ$; $n_D^{25} = 1,4628$; $d_4^{25} = 0,955$

R.M. Calc. 41,73 ; obs. 41,60

Analyse $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$: Calc. % : C 66,62 H 11,18

Tr. : 66,42 10,92

II - Essai de réduction de l'octène-2 ol-5 oate d'éthyle

Dans les mêmes conditions opératoires que pour l'ester précédent nous n'avons obtenu qu'un mélange distillant sans palier sous 0,5 mm entre 90 et 100°. Le spectre infrarouge de ce mélange présente

une importante bande caractéristique de la vibration de valence C=O d'un ester (spectre n° 7).

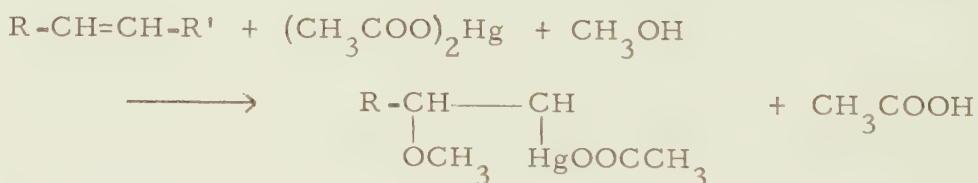
En opérant à température d'ébullition de l'éther pendant 2 heures, nous obtenons un mélange identique présentant encore une bande d'absorption vers 1720 cm^{-1} sur le spectre infra-rouge (spectre n° 8).

Comme, sur le spectre infra-rouge, nous ne pouvions déterminer si la liaison éthylénique était maintenue dans son intégrité dans les composés réduits, nous avons effectué simultanément un dosage d'ester et un dosage de liaison éthylénique.

Les dosages d'ester ont été effectués par saponification au moyen d'une solution de potasse alcoolique.

Pour les dosages des liaisons éthyléniques nous avons utilisé la méthode indiquée par MARTIN (22) :

On pèse avec précision environ 4 millièmes de mole de composé éthylénique que l'on met dans un erlen de 500 cm^3 à col rodé, contenant 25 cm^3 de tétrachlorure de carbone. On ajoute 4 g d'acétate mercurique et 30 cm^3 de méthanol. On place la canne rodée surmontant l'erlen, on agite et chauffe doucement si nécessaire pour dissoudre l'acétate mercurique. On laisse 10 à 15 minutes puis on ajoute 75 cm^3 d'une solution saturée de chlorure de sodium, 50 cm^3 d'eau et 20 gouttes de phénolphthaléine. On titre par de la soude 0,1 N jusqu'à coloration rose.



a) produit correspondant au spectre n° 7 (réduction faite à -10°)

on trouve pour 100 g # 0,29 mole d'ester

0,41 liaison éthylénique

un calcul simple nous permet donc de préciser que le mélange est composé de :

55 % d'ester
17 % de glycol éthylénique
28 % de glycol saturé

b) produit correspondant au spectre n°8 (réduction faite à 35°)

pour 100 g il y a # 0,064 mole d'ester
 0,065 liaison éthylénique

soit en pourcentage

12% d'ester

88% de glycol saturé

0% de glycol éthylnique (traces)

c) analyse témoin sur un échantillon d'ester éthylénique pur

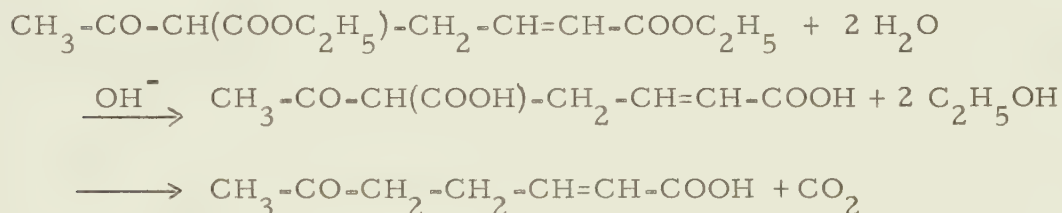
pour 100 g on trouve :

0,545 mole d'ester (théorie : 0,537)

0,52 liaison éthylnique (théorie 0,537)

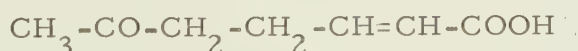
III - Saponification, décarboxylation et réduction de l'acétyl-5 hexène-2 dioate d'éthyle

Pour décarboxyler ce composé nous avons utilisé une solution de carbonate de sodium (23) :



Dans un ballon de 1 litre avec réfrigérant ascendant on dissout à chaud 32 g de carbonate de sodium dans 400 cm³ d'eau. On ajoute d'un seul coup 36 g de diester et chauffe à reflux pendant 5 heures. Après refroidissement on extrait une première fois à l'éther pour éliminer les impuretés puis, après acidification par la quantité théorique d'acide chlorhydrique, on extrait à nouveau en relarguant avec du chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium on chasse l'éther et distille sous pression réduite. Rendement : 33 %

Heptène-2 one-6 ol'que



Liquide incolore, $E_{b_{0.4}} = 118^\circ$; $n_D^{25} = 1,4796$; $d_4^{25} = 1,131$

R.M. Calc. 35,61 ; obs. 35,24

Analyse $C_7H_{10}O_3$:	Calc. % :	C	59,14	H	7,09
	Tr. :		58,97		7,00

Semicarbazone : cristaux blancs (alcool) $F = 164^{\circ}$.

Analyse : $C_{18}H_{13}O_3N_3$: Calc. % : N 21,09 ; Tr. % : 21,10

Remarque :

Pour toutes les semicarbazones nous avons opéré ainsi : à 0,01 mole de cétone ou d'aldéhyde on ajoute d'un seul coup une solution de 2 g d'acétate de sodium et de 1,2 g de chlorhydrate de semicarbazide dans le minimum d'eau. Si le mélange est hétérogène et si la précipitation n'a pas lieu immédiatement, on ajoute très peu d'alcool jusqu'à homogénéité. On laisse reposer et recristallise ensuite plusieurs fois dans l'alcool.

Comme les esters précédents, l'heptène-2 one-6 ol'ique est impossible à réduire en glycol éthylénique. Mais par action du borohydrure de lithium à froid on réduit uniquement la fonction cétone.

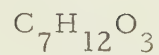


L'appareil se compose d'un ballon de 1 litre avec réfrigérant ascendant, boule à brome, gaine thermométrique et agitation centrale. On y place successivement le tétrahydrofurane anhydre (150 cm³), le borohydrure de potassium (12 g), le chlorure de lithium (10 g). On coule ensuite lentement l'acide cétonique (10 g = 0,07 mole) en maintenant la température entre -10 et -15°.

Après la fin de l'addition, on continue d'agiter pendant 1 heure à température ambiante, puis on acidifie par de l'acide chlorhydrique. On filtre, chasse le tétrahydrofurane, extrait à l'éther et sèche sur sulfate de sodium.

Nous obtenons 6 g d'heptène-2 ol-6 ol'que (spectre I.R. n°9).

Heptène-2 ol-6 ol-que



Liquide incolore visqueux ; $\text{Eb}_{0,6} = 144^\circ$; $n_D^{25} = 1,4770$.

Analyse : $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$: Calc. % : C 58,31 H 8,39
Tr. : 57,98 8,37

-oOo-

DEUXIEME PARTIE.

CHAPITRE I .

CONDENSATION DU CHLOROBUTENOL SUR LES ESTERS D'ACIDES β -CETONIQUES. SAPONIFICATION ET DECARBOXYLATION DES ESTERS OBTENUS .

PARTIE THEORIQUE .

Bibliographie.

La condensation du chloro-4 butène-2 ol-1 avec les esters d'acides β -cétoniques nous a paru une voie intéressante car elle conduit aux cétoles éthyléniques :



Le chlorobuténol a été préparé pour la première fois par PETROV (24) qui additionnait l'acide hypochloreux sur le butadiène. Depuis, différents procédés ont été essayés et on peut le préparer à partir de deux composés :

- à partir du butadiène :

- par action de l'acide hypochloreux. KADESH (25) a apporté de nombreuses améliorations au procédé de PETROV. Malgré cela, le rendement n'est que de 18,6 %.
- par action de l'hypochlorite de tertiobutyle en présence de chloroforme et d'acide acétique (26) . Rdt = 24 %.

- à partir du butène-2 diol-1,4 :

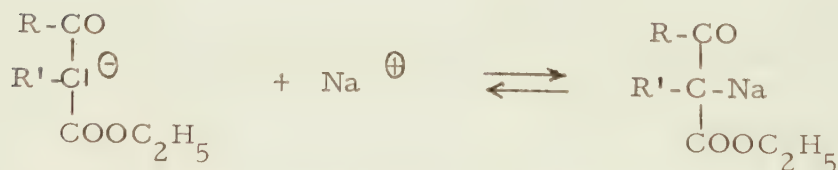
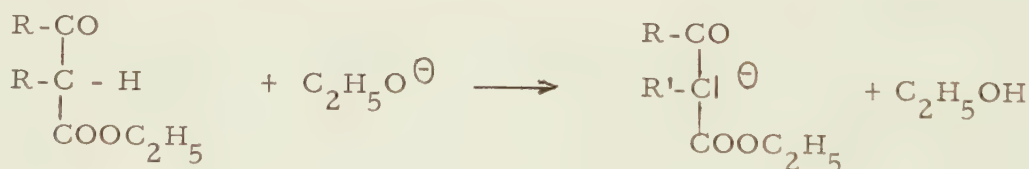
- par action de l'acide chlorhydrique entre 0 et 5° (27) (28) (29),
- par action du chlorure de thionyle en présence de pyridine.
Cette dernière méthode, mise au point par COLONGE et POILANE (30) puis COLONGE et DESCOTES (31) (32) est celle qui nous a semblé préférable.

Les propriétés du chlorobuténol ont été très peu étudiées jusqu'aux travaux de COLONGE, DESCOTES et POILANE (30) (31) (32). En nous inspirant de ces travaux, nous avons effectué la condensation du chloro-4 butène-2 ol-1 sur quelques esters d'acides β -cétoniques.

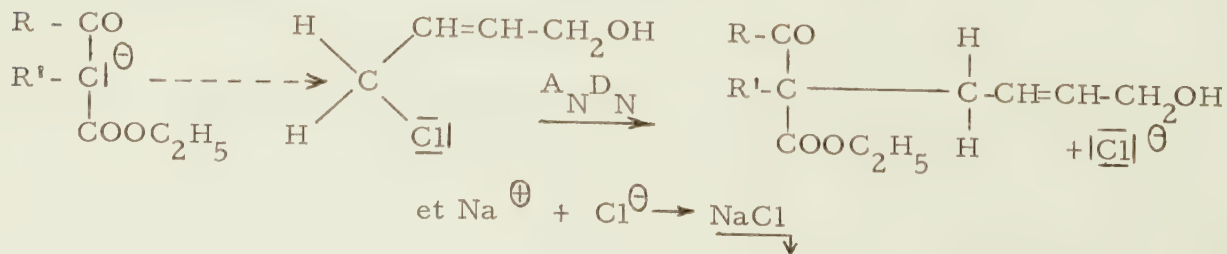
Mécanisme

1) Condensation.

Sous l'action de la base, il y a enlèvement d'un proton lié au carbone activé avec formation d'un organométallique s'ionisant spontanément :

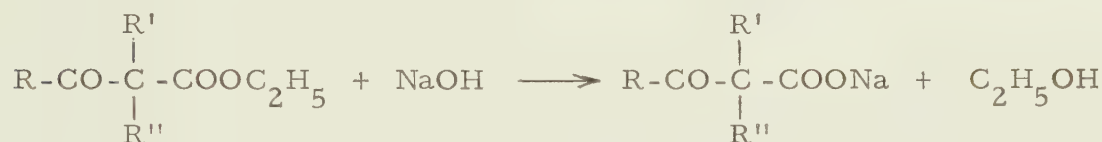
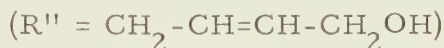


Le carbocation ainsi formé attaque le carbone électrophyle du chlorobuténol :

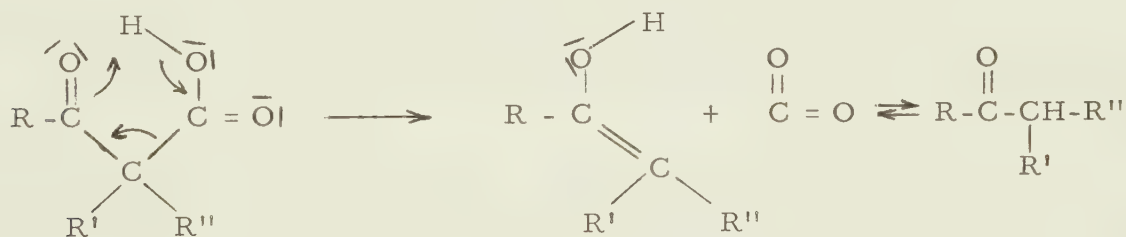


2) Décarboxylation

La saponification et décarboxylation, entièrement en milieu alcalin (23) par du carbonate de sodium, a l'inconvénient de laisser longtemps des produits cétoniques dans un milieu fortement basique et chaud. Aussi, avons-nous préféré traiter par une solution de soude diluée puis hydrolyser en milieu acide :



La décarboxylation a lieu immédiatement à froid, par transfert électronique concerté : départ de gaz carbonique et obtention de la forme éno-lique de la cétone qui s'équilibre aussitôt sous sa forme cétonique :



Résultats obtenus

R	CH ₃	nC ₃ H ₇	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
R'	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅
Condensation Rdt %	71	62,5	66	28	13
Décarboxylation Rdt %	64	76	60	62	38
Rdt total %	45	48	40	17	5

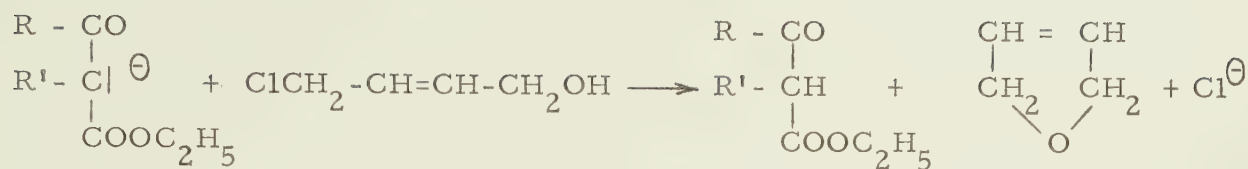
Ce tableau nous permet de constater que les rendements de la condensation diminuent considérablement lorsque l'ester d'acide β-cétonique est substitué en alpha (R' = CH₃ ou C₂H₅). Cela peut s'expliquer par une moins grande acidité de l'hydrogène mobile, pouvant être due, d'une part à l'effet inducteur + I des groupements méthyle et éthyle, d'autre part, à l'encombrement plus marqué du carbone activé.

Or, le chlorobuténol est un composé peu stable présentant toujours une certaine acidité provoquée par une déchlorhydratation interne avec formation de dihydro-3,4 furanne :



Après la condensation, nous récupérons toujours du dihydro-3,4 furanne et de l'ester β-cétonique de départ en quantités variables suivant la nature de R' (R' = C₂H₅ > CH₃ > H).

Ce fait nous conduit à penser que la réaction de déchlorhydratation du chlorobuténol, activé par le milieu alcalin, devient concurrentielle à la réaction de condensation lorsque cette dernière est difficile et entraîne par conséquent la baisse importante de rendement constatée.



La structure des produits obtenus a déjà été montrée par COLONGE et POILANE (30) en hydrogénant l'hexène-2 ol-1 one-6.

Etude spectrale infra-rouge

Nous avons étudié les spectres des cinq cétoles éthyléniques obtenus :



$\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$, spectre n° 10 ; $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R}' = \text{H}$, spectre n° 11

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$, spectre n° 12 ; $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, spectre n° 13

$\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, spectre n° 14.

Nous y retrouvons les bandes d'absorption caractéristiques :

- des vibrations de valence O-H :

3410 cm^{-1} FF (10) , 3420 cm^{-1} FF (11, 12), 3400 cm^{-1} FF (13),
 3450 cm^{-1} FF (14).

- des vibrations de valence =C-H :

3020 cm^{-1} f (10, 11, 13, 14) , 3030 cm^{-1} f (12) .

- des vibrations de valence C=O :

1710 cm^{-1} FF (10, 11, 13, 14) , 1690 cm^{-1} FF (12).

- des vibrations de valence -C=C- :

1665 cm^{-1} (10, 13), 1660 cm^{-1} (11, 14), 1605 cm^{-1} (12).

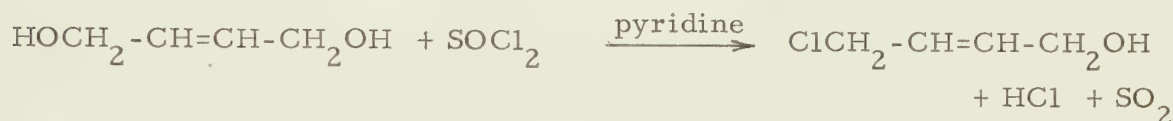
sur le spectre n° 12, apparaissent aussi les bandes caractéristiques du noyau aromatique monosubstitué à :

3060 cm^{-1} f , 1580 cm^{-1} m , 746 cm^{-1} F , 690 cm^{-1} F.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Nous avons condensé le chloro-4 butène-2 ol-1 sur les esters éthyléniques des acides cétoniques suivants : butanone-3 oïque, hexanone-3 oïque, phényl-3 propanone-3 oïque, méthyl-2 butanone-3 oïque, éthyl-2 butanone-3 oïque.

Matières premières : chloro-4 butène-2 ol-1.



Dans un ballon de 2 litres, refroidi extérieurement par une circulation de saumure à - 35°, on place 200 g (2,27 moles) de butène-2 diol-1,4 cis commercial rectifié (Eb₁₄ = 137-138°), 150 cm³ de pyridine séchée sur potasse, 350 cm³ d'éther anhydre. On agite et, dès que la température atteint - 4°, on ajoute, goutte à goutte, 164 cm³ de chlorure de thionyle en maintenant la température entre - 3 et - 6°. Après la fin de l'addition, on agite encore pendant 2 heures, puis on laisse reposer durant une nuit.

On ajoute 300 cm³ d'eau puis extrait à l'éther. Les fractions étherées sont réunies, traitées par du bicarbonate de sodium jusqu'à neutralité et séchées sur sulfate de sodium. Après avoir chassé l'éther, le résidu est distillé sous pression réduite.

On recueille en tête du dichlorobutène : Eb₁₅ = 60-62°, puis le chlorobuténol : Eb₁₅ = 90-92° ; n_D²⁵ = 1,4835 ; 95 g ; Rdt = 40 %.

L'utilisation du benzène anhydre au lieu d'éther (32) ne semble pas améliorer les rendements.

Il est très important de maintenir la température entre - 3 et - 6°. A température plus élevée, il y a formation importante de dichloro-1,4 butène-2. A température inférieure, vers - 9 à - 10°, la réaction est considérablement ralentie, la température continue alors de baisser et la réaction s'emballe après la fin de la coulée.

Le chlorobuténol étant peu stable, il est préférable de l'utiliser dès que sa préparation est terminée, toutefois, on peut en conserver pendant quelques jours sans pertes importantes, en le maintenant au-dessous de 0°C et en plaçant dans le flacon un peu de carbonate de sodium. Son rôle est de maintenir le plus longtemps possible un milieu neutre, la déchlorhydratation du chlorobuténol étant catalysée par l'acide libéré lors de cette dégradation.

Mode opératoire général

Condensation :

Dans un ballon à quatre cols, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant, d'une boule à brome et d'une gaine thermométrique, on place 500 cm³ d'alcool absolu puis on ajoute rapidement, de façon à entretenir une réaction vive, 16,1 g de sodium en fragments (0,7 atome-gramme).

Lorsque tout le sodium est dissous, on verse d'un seul coup, en agitant, 0,7 mole d'ester d'acide β -cétonique et on refroidit rapidement vers 20° (40° si $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$ afin d'éviter une prise en masse).

On ajoute alors, goutte à goutte, 74,5 g de chlorobuténol en maintenant la température vers 20°. Le chlorure de sodium précipite lentement.

Lorsque l'addition est finie, on termine la réaction par un chauffage d'une 1/2 heure au bain-marie bouillant.

On renverse le réfrigérant et chasse l'alcool. On ajoute 200 cm³ d'eau pour dissoudre le chlorure de sodium formé et extrait à l'éther. Les fractions étherées sont groupées et séchées sur sulfate de sodium.

Après avoir chassé l'éther et l'ester d'acide β -cétonique qui n'a pas été condensé, on obtient une huile indistillable, que nous avons saponifiée et décarboxylée directement.

Saponification et décarboxylation :

L'huile obtenue est placée dans un ballon de 1 litre avec 525 cm³ de soude à 7,5 % et chauffée à reflux pendant 1 heure. Le mélange est ensuite refroidi et acidifié par de l'acide chlorhydrique. On chauffe légèrement pour terminer la décarboxylation, puis on revient en milieu neutre avec du bicarbonate de sodium.

La masse réactionnelle est alors extraite à l'éther et les fractions étherées sont réunies et séchées sur carbonate de potassium.

On chasse l'éther et distille le cétole sous pression réduite.

Condensation avec le butanone-3 oate d'éthyle.

Nous obtenons 99,5 g d'une huile jaune dont la décarboxylation conduit à 41 g d'heptène-2 ol-1 one-6.



Liquide incolore, $\text{Eb}_{14} = 138^\circ$; $n_D^{20} = 1,4686$; en accord avec la littérature (30).

Analyse $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$:	Calc. % :	C	65,59	H	9,37
	Tr.	:	65,35		9,35.

Condensation sur l'hexanone-3 oate d'éthyle.

La condensation conduit à 100 g d'une huile orangée, laquelle donne par décarboxylation 52 g de nonène-2 ol-1 one-6.

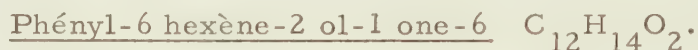


Liquide incolore, $\text{Eb}_{0,7} = 99^\circ$; $n_D^{25} = 1,4642$; $d_4^{25} = 0,971$; R.M. Calc. 44,83 ; Obs. 44,41.

Analyse $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$:	Calc. % :	C	69,19	H	10,32
	Tr.	:	69,34		10,43.

Condensation sur le phényl-3 propanone-3 oate d'éthyle.

Par condensation, nous obtenons 121 g d'une huile visqueuse dont la décarboxylation fournit 52 g de phényl-6 hexène-2 ol-1 one-6.



Liquide incolore, $Eb_{0,6} = 148-149^\circ$; $n_D^{25} = 1,5488$; $d_4^{25} = 1,096$,
R.M. Calc. 55,08 ; Obs. 55,19.

Analyse $C_{12}H_{14}O_2$: Calc. % : C 75,76 H 7,42
Tr. : 75,80 7,32.

Condensation sur le méthyl-2 butanone-3 oate d'éthyle.

Cette réaction donne 42 g d'ester puis, après décarboxylation, 17 g de méthyl-5 heptène-2 ol-1 one-6.



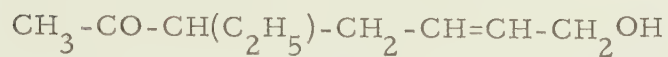
Liquide incolore, $Eb_5 = 116^\circ$; $n_D^{25} = 1,4660$; $d_4^{25} = 0,987$;
R.M. Calc. 40,21 ; Obs. 39,90.

Analyse $C_8H_{14}O_2$: Calc. % : C 67,57 H 9,92
Tr. : 67,44 9,99.

Condensation sur l'éthyl-2 butanone-3 oate d'éthyle.

La condensation nous donne 21 g d'une huile orangée dont la décarboxylation conduit seulement à 5,5 g d'éthyl-5 heptène-2 ol-1 one-6.

Ethyl-5 heptène-2 ol-1 one-6 $C_9H_{16}O_2$.



Liquide incolore, $Eb_1 = 98^\circ$; $n_D^{25} = 1,4644$; $d_4^{25} = 0,997$.

Analyse $C_9H_{16}O_2$	: Calc. % :	C	69,19	H	10,32
	Tr.	:	67,90		9,51.

Nous n'avons pu obtenir une meilleure analyse de ce composé.

-oOo-

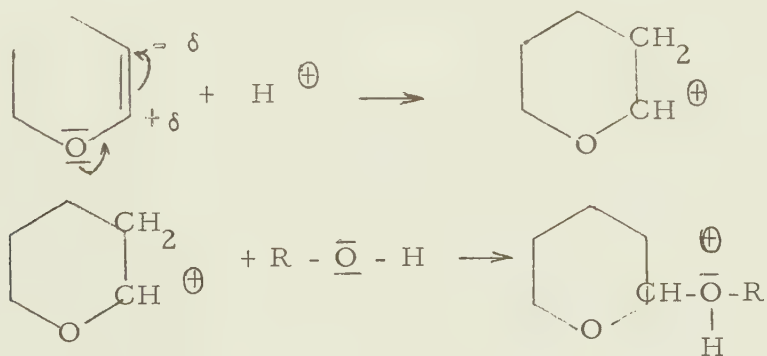
CHAPITRE II .

CONDENSATION DU CHLORO-1 TETRAHYDROPYRANNYLOXY-4 BUTENE-2 SUR LES ESTERS D'ACIDES β -CETONIQUES.

PARTIE THEORIQUE .

Nous avons observé précédemment que la déchlorhydratation du chloro-4 butène-2 ol-1 était une cause importante de mauvais rendements dans la condensation de ce composé sur les esters d'acides β -cétoniques. En bloquant la fonction alcool, on doit donc pouvoir améliorer le procédé.

PAUL (33) a montré que les alcools s'additionnent sur le dihydro-2,3 pyranne en présence d'une trace d'hydracide pour donner des acétals hémicycliques stables en milieu alcalin.





CRISAN (34) a montré que le chlorobutanol, présentant une légère acidité due à une cyclodéshydratation partielle, se fixe directement sur le dihydrofuranne.

Pour les mêmes raisons, le chlorobutérol s'additionne facilement mais l'hémiacétal obtenu est moins stable (29).

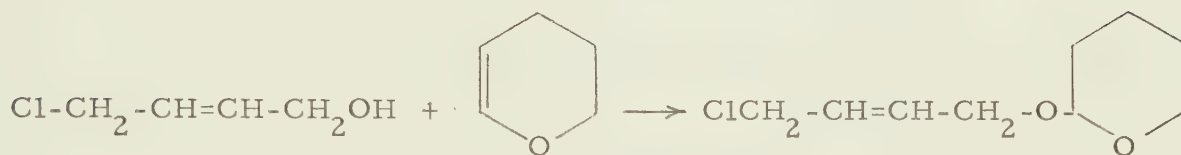
La présence de dihydropyranne n'étant pas gênante pour la réaction de condensation et cette dernière se faisant en milieu fortement alcalin, nous avons préféré ne pas isoler le chloro-1 tétrahydropyrannyloxy-4 butène-2 et utiliser directement le produit brut contenant du dihydro-2,3 pyranne. On décompose ensuite l'hémiacétal en le distillant en présence d'une trace d'acide chlorhydrique.

Ce procédé nous a permis d'augmenter notablement les rendements de la réaction de condensation et nous avons, à cette occasion, pu isoler les esters :

	Rdt %	
	sans dihydropyranne	en utilisant le dihydropyranne
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	28	61
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	13	39

PARTIE EXPERIMENTALE.

Préparation du chloro-1 tétrahydropyrannyloxy-4 butène-2.



Dans un ballon de 500 cm³, on place le chlorobuténol (environ 1/2 mole). On ajoute goutte à goutte la quantité équivalente de dihydropyranne en refroidissant extérieurement.

A la fin de l'addition, le milieu est rouge violacé ; on agite encore durant 1/2 heure. La couleur vire peu à peu à l'orange foncé.

Condensation

On opère exactement suivant la méthode décrite au chapitre précédent. A la place du chlorobuténol, on utilise directement le produit brut de condensation du chlorobuténol sur le dihydropyranne.

A la distillation, on ajoute une trace d'acide chlorhydrique pour catalyser la décomposition de l'hémiacétal.

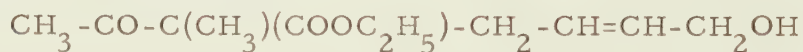
En tête, passe un mélange de dihydropyranne et d'ester β -cétonique de départ.

Condensation avec le méthyl-2 butanone-3 oate d'éthyle.

<u>Réactifs</u> - Méthyl-2 acétylacétate d'éthyle	:	78,5 g
Chlorobuténol	:	58 g
Dihydropyranne	:	46 g
Sodium	:	12,5 g
Alcool absolu	:	500 cm ³

Nous obtenons 70 g d'une huile jaune ; Rdt = 61 %.

Méthyl-2 acétyl-2 hexène-4 ol-6 oate d'éthyle $C_{11}H_{18}O_4$.



Liquide jaune clair ; $Eb_{0,6} = 134^\circ$; $n_D^{25} = 1,4672$.

Condensation avec l'éthyl-2 butanone-3 oate d'éthyle.

<u>Réactifs</u> - Ethyl-2 acétylacétate d'éthyle	:	75 g
Chlorobuténol	:	50 g
Dihydropyranne	:	39,5 g
Sodium	:	10,8 g
Alcool absolu	:	500 cm ³

On obtient 42 g d'une huile jaune ; Rdt = 39 %.

Ethyl-2 acétyl-2 hexène-4 ol-6 oate d'éthyle $C_{12}H_{20}O_4$.



Liquide jaune clair, $Eb_{0,4} = 127^\circ$; $n_D^{25} = 1,4698$; $d_4^{25} = 1,064$.

Analyse $C_{12}H_{20}O_4$: Calc. % : C 63,13 H 8,83
Tr. : 63,64 8,76.

Spectre I.R. N° 15 .

CHAPITRE III .

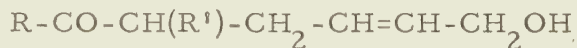
PREPARATION DES GLYCOLS MONOETHYLENIQUES



PARTIE THEORIQUE .

Bibliographie.

La réduction des cétons précédemment obtenus :

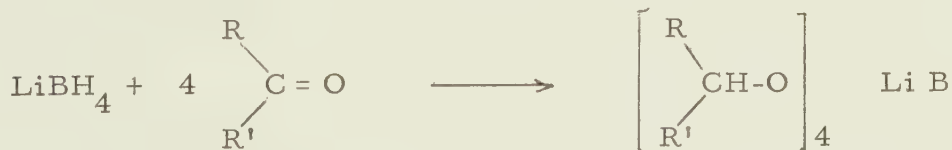


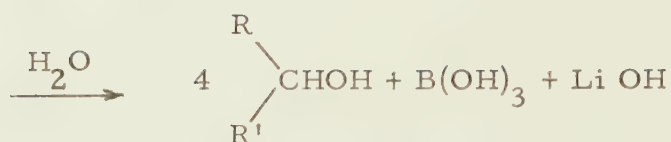
peut être facilement effectuée par un hydrure double, soit l'alumino-hydrure de lithium, soit le borohydrure de lithium ; nous avons préféré ce dernier qui est un très bon réducteur des fonctions cétone (21) (35), pour sa commodité d'emploi.

PAUL et JOSEPH (36) ont montré que le meilleur procédé consistait à utiliser un mélange équimoléculaire de borohydrure de potassium et de chlorure de lithium .

Le choix du solvant a aussi une grande importance. La réduction se fait très facilement dans le tétrahydrofurane alors que dans l'éther les rendements sont médiocres (37).

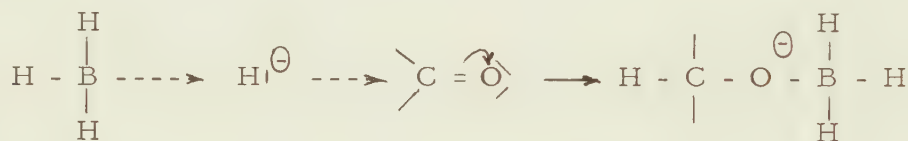
Mécanisme : Globalement, la réaction correspond à :



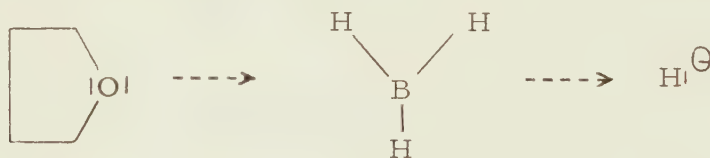


Les réductions par le borohydrure de lithium commencent comme toutes les réactions avec les hydrures doubles par une attaque nucléophile.

L'ion BH_4^- a tendance à perdre un ion hydrure qui attaque le carbone nucléophile de la fonction cétone, le reste BH_3 se fixant sur l'oxygène :



Le rôle du solvant est de faciliter, par sa basicité, le départ d'un ion hydrure et, à cet égard, le tétrahydrofurane paraît beaucoup plus actif que l'éther ordinaire :



Il y a probablement formation intermédiaire du complexe :



complexe qui est aussitôt détruit par la fixation du reste BH_3 sur l'oxygène du groupement cétonique initial ; ce processus se poursuit jusqu'à élimination totale des 4 hydrogènes du borohydrure si ce dernier n'est pas en excès. En pratique, on en met toujours un assez fort excès.

Résultats

Parmi les quatre glycols que nous avons ainsi obtenus, l'heptène-2 diol-1, 6 a déjà été préparé par COLONGE et POILANE (30) qui en ont confirmé la structure.

Pour notre part, nous avons effectué les spectres infra-rouges des glycols suivants :

Nonène-2 diol-1, 6	(spectre n° 17)
Phényl-6 heptène-2 diol-1, 6	(spectre n° 18)
Méthyl-5 heptène-2 diol-1, 6	(spectre n° 19)

Nous y relevons les bandes d'absorption caractéristiques :

- des vibrations de valence O-H :

3300 cm^{-1} (17) ; 3320 cm^{-1} (18) ; 3330 cm^{-1} (19)

- des vibrations de valence = C-H :

3000 cm^{-1} (17) ; 3005 cm^{-1} (18) ; 3010 cm^{-1} (19)

- des vibrations de valence C = C :

1655 cm^{-1} (17, 18) ; 1660 cm^{-1} (19).

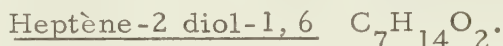
Sur le spectre n° 18, apparaissent aussi les bandes caractéristiques du noyau benzénique monosubstitué.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Mode opératoire général -

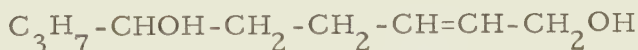
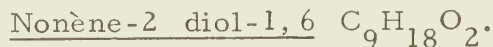
Dans un ballon de 1 litre, muni d'un réfrigérant ascendant (avec tube à chlorure de calcium), d'une boule à brome et d'une agitation centrale, on place 200 cm³ de tétrahydrofurane séché sur sodium, puis 12 g de borohydrure de potassium et 10 g de chlorure de lithium. On agite durant quelques minutes et coule, goutte à goutte, le cétol (0,2 mole) en refroidissant extérieurement. On agite ensuite encore pendant 1/2 heure, puis on hydrolyse lentement par 200 cm³ d'eau. On filtre, chasse le tétrahydrofurane, puis extrait à l'éther (lors des extractions, il est souvent nécessaire de filtrer les sels qui sont relargués par l'addition d'éther).

Les couches éthérées sont enfin séchées sur carbonate de potassium et distillées sous pression réduite.



Liquide incolore ; Rdt = 65 % ; Eb₃ = 119-120° ; n_D²⁰ = 1,4748 ; en accord avec la littérature (30).

Analyse C ₇ H ₁₄ O ₂ :	Calc. % :	C	64,58	H	10,84
	Tr.	:	64,60		10,71.



Liquide incolore ; Rdt = 82 % ; Eb_{0,4} = 106° ; n_D²⁵ = 1,4717 ; d₄²⁵ = 0,965.

Analyse $C_9H_{18}O_2$: Calc. % : C 68,31 H 11,47
Tr. : 68,15 11,22.

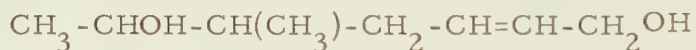
Phényl-6 heptène-2 diol-1,6 $C_{12}H_{16}O_2$.



Liquide incolore , Rdt = 80 % ; Eb_{0,35} = 153-154° ; n_D²⁵ = 1,5461.

Analyse $C_{12}H_{16}O_2$: Calc. % : C 74,97 H 8,39
Tr. : 75,13 8,14.

Méthyl-5 heptène-2 diol-1,6 $C_8H_{16}O_2$.



Liquide incolore ; Rdt = 73 % ; Eb₂ = 117-118° ; n_D²⁵ = 1,4772 ;
d₄²⁵ = 0,981 ; R. M. Calc. 41,73 ; Obs. 41,55.

Analyse $C_8H_{16}O_2$: Calc. % : C 66,63 H 11,18
Tr. : 66,70 11,19.

TROISIEME PARTIE.

CHAPITRE I.

PREPARATION DE POLYALCOYLVINYLTETRAHYDROFURANNES .

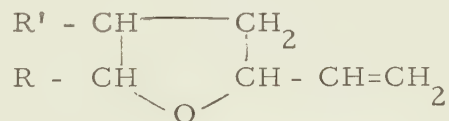
PARTIE THEORIQUE.

Bibliographie -

Nous avons constaté que les glycols précédemment préparés :



soumis à un chauffage en milieu acide (acide chlorhydrique) donnaient toujours une petite quantité d'un composé à bas point d'ébullition que nous avons pu identifier comme étant un alcoyltétrahydrofuranne ayant aussi un substituant vinyle :



Un certain nombre d'hétérocycles avec un substituant vinyle ont déjà été préparés. Dans la série tétrahydrofurannique qui nous concerne, nous connaissons déjà le vinyl-2 tétrahydrofuranne. Cependant, dans chacune des synthèses effectuées jusqu'ici, le noyau dihydrofurannique était le composé de départ. On le traitait :

- soit par bromuration , puis action du bromure de vinyl-magnésium (38),

- soit par chloruration et action du bromure d'éthynylmagnésium, suivie d'une semi-hydrogénation (39).

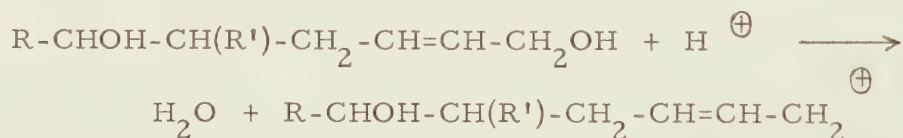
Or, depuis très longtemps, on sait former le cycle tétrahydrofurannique par déshydratation d'un glycol (40).

Nous avons donc cherché un procédé de déshydratation convenable, les rendements observés en milieu acide avec l'acide chlorhydrique étant très faibles.

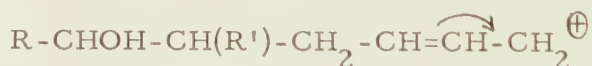
L'acide polyphosphorique nous a paru convenir parfaitement. Depuis 1950, on a constaté que l'acide polyphosphorique était un excellent réactif de cyclodéshydratation (41) (42) ne produisant pas de résinification. Son aptitude à effectuer des transpositions telles que la transposition de Beckmann a été aussi particulièrement remarquée (43) et, depuis quelques années, il a pris une importance considérable en chimie organique (44).

Mécanisme -

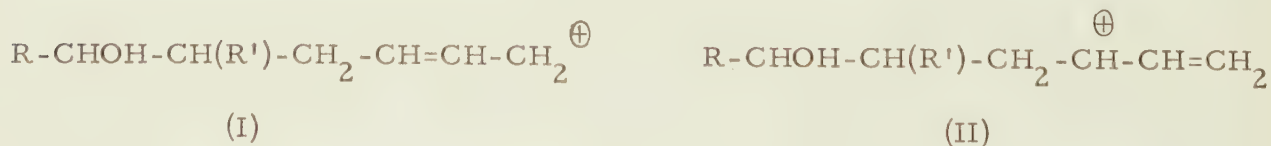
Sous l'action du réactif acide, le glycol donne un carbocation. C'est la fonction alcool primaire qui réagit le plus facilement :



Cette première étape ne fait intervenir que le mécanisme classique de déshydratation d'un alcool en milieu acide. Mais le carbocation obtenu peut évoluer par déplacement électronique :



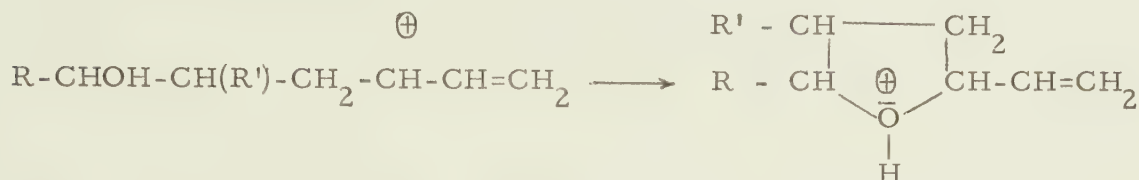
d'où les deux formes mésomères :



Le carbocation (II) est la forme la plus stable. C'est aussi la seule qui permette la perte d'un proton pour l'obtention d'une molécule stable.

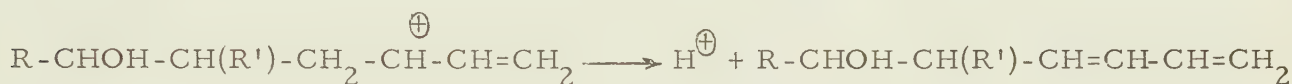
A partir du carbocation (II), deux voies sont possibles :

A) Cyclisation directe :



cycle qui se stabilise par perte d'un proton.

B) Perte d'un proton en alpha de la charge positive :

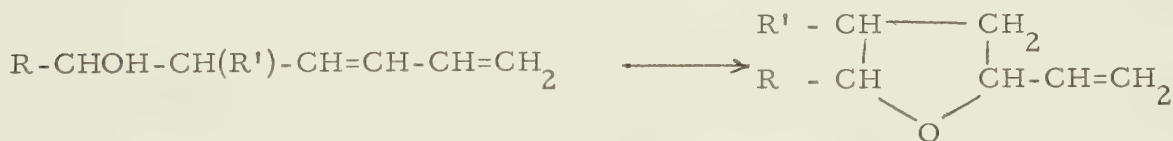


on obtiendrait un alcool diéthylénique.

Mais, nous n'avons jamais remarqué la formation d'un tel composé. Par contre, nous avons pu observer, dans certains cas, la formation du dérivé totalement déshydraté.

A partir de l'alcool diéthylénique, on peut donc encore envisager deux possibilités :

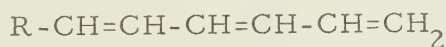
a) Cyclisation de l'alcool diéthylénique, favorisée par le milieu acide. Nous retrouvons le vinyltétrahydrofuranne précédent :



b) déshydratation totale :

Nous pouvons l'affirmer dans le cas où $\text{R}' = \text{H}$ et $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, pour lequel nous avons pu isoler le composé totalement déshydraté, mais il s'en produit toujours un peu.

On obtient probablement l'hydrocarbure :



Résultats -

Travaillant sur de faibles quantités, nous avons préféré soumettre directement à la distillation le mélange de glycol et d'acide polyphosphorique afin d'éviter une neutralisation suivie d'une filtration et d'une extraction, ce qui nous aurait fait perdre une fraction importante du produit.

Dans l'ensemble, ce procédé nous a donné de bons résultats, sauf dans le cas où $R = C_6H_5$ et $R' = H$.

Analyse spectrale infra-rouge des composés obtenus -

Nous avons effectué les spectres infra-rouges des composés suivants :

- Méthyl-2 vinyl-5 tétrahydrofuranne (spectre n° 20)
- Propyl-2 vinyl-5 tétrahydrofuranne (spectre n° 21)
- Diméthyl-2, 3 vinyl-5 tétrahydrofuranne (spectre n° 22)

Nous y observons les bandes d'absorption caractéristiques des vibrations de :

- valence C-H dans $CH=CH_2$:

3070 cm^{-1} f (20) ; 3075 cm^{-1} f (21) (22)
 3000 cm^{-1} décrochement (20, 21, 22).

- déformation de C-H dans $CH=CH_2$:

1840 cm^{-1} ff (20, 21, 22) ; 987 cm^{-1} F (20, 21, 22) ;
 918 cm^{-1} F (20, 21, 22).

- valence C=C :

1650 cm^{-1} m (20) ; 1643 cm^{-1} m (21) ; 1638 cm^{-1} m (22).

- valence $C-O-C$:

1072 cm^{-1} FF (20), 1120 cm^{-1} FF (20)
 1070 cm^{-1} FF (21), 1093 cm^{-1} (21), 1120 cm^{-1} FF (21)
 1035 cm^{-1} F (22), 1058 cm^{-1} F (22), 1087 cm^{-1} F (22),
 1112 cm^{-1} F (22).

PARTIE EXPERIMENTALE.

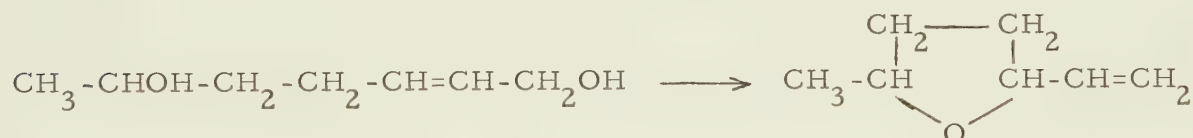
Préparation de l'acide polyphosphorique.

L'appareil se compose d'un ballon de 250 cm³ à trois cols avec réfrigérant ascendant (muni d'un tube desséchant à chlorure de calcium) et boule à brome. On y place 50 g d'anhydride phosphorique puis on ajoute lentement et en refroidissant 100 g d'acide phosphorique pur à 85 % (d = 1,7) ; on chauffe ensuite durant 1 h 30 au bain-marie. On a alors un mélange visqueux qui peut être conservé dans un flacon rodé sans perte de ses propriétés.

Déshydratation - Mode opératoire.

Dans un vigreux de 30 cm³, on place 5 g de glycol éthylique, puis 10 g d'acide polyphosphorique. Le mélange se colore peu à peu. On distille aussitôt sous pression réduite.

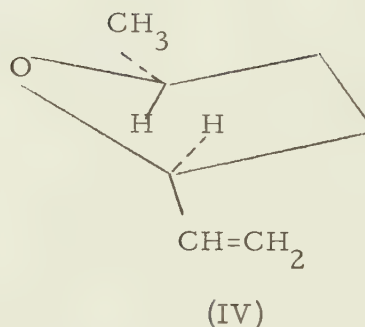
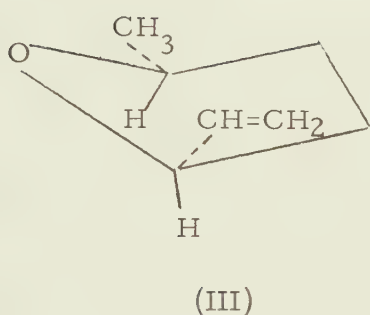
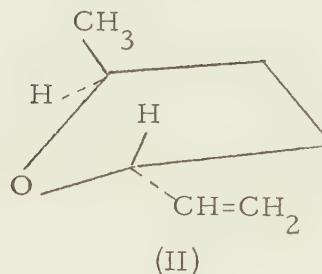
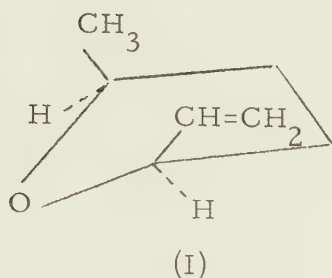
Déshydratation de l'heptène-2 diol-1, 6



En distillant sous 90 mm, nous obtenons entre 54,5 et 55° : 3 g d'un liquide incolore à odeur forte.

Méthyl-2 vinyl-5 tétrahydrofuranne C₇H₁₂O.

Liquide incolore ; Rdt = 70 % ; Eb₉₀ = 55° ; Eb₇₆₀ = 117° ;
 $n_D^{25} = 1,4275$; $d_4^{25} = 0,864$; R.M. Calc. 33,50 ; Obs. 33,38.



Nous avons représenté le cycle d'ordre cinq sous forme semi-chaise. Les groupes tels que I, II et III, IV sont des stéréoisomères cis-trans, tandis que I, III et II, IV sont des groupes de conformères. On peut passer de I à III par exemple, sans rupture de liaison, uniquement par déformation du cycle.

Dans un tel cycle, on ne peut parler de liaisons axiales et équatoriales. Cependant, certaines liaisons sont plus proches d'une liaison axiale (traits pleins) et d'autres d'une liaison équatoriale (traits pointillés), d'où une légère différence d'énergie quand on passe de la forme I à la forme III par exemple.

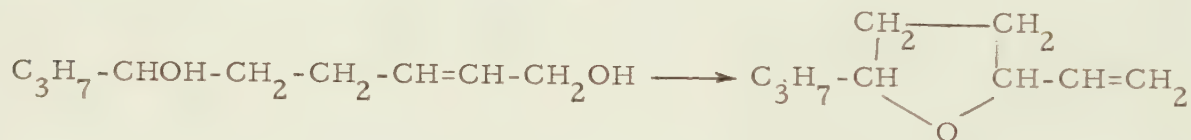
Le fait que le spectre R.M.N. nous montre deux possibilités, alors que par chromatographie gazeuse, nous ne pouvons

séparer aucun composant dans diverses conditions, semblerait indiquer que nous sommes en présence de deux conformères qui, dans ce cas, pourraient être II et IV.

Cependant, la différence de déplacement chimique (2 p.p.m.), entre les deux doublets du groupement méthyle peut paraître importante pour une seule différence de conformation du cycle tétrahydrofurannique et il est très possible que la différence d'énergie entre deux conformères soit trop faible pour être résolue sur ce spectre.

Nous pourrions alors seulement dire que nous sommes en présence de deux isomères cis et trans dans le rapport approximatif 40 et 60 % (rapport des amplitudes des doublets CH₃), l'isomère trans étant certainement le plus favorisé sous le rapport stérique.

Déshydratation de l'octène-2 diol-1, 6.



En distillant sous 70 mm, nous obtenons entre 88 et 89°, 3,5 g d'un liquide incolore dont l'analyse est déféctueuse.

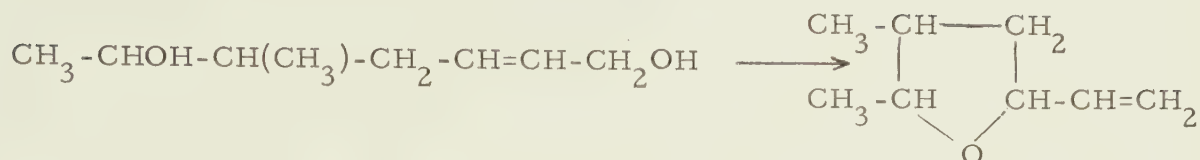
En purifiant par chromatographie gazeuse, on note la présence d'environ 3 % d'un composé que nous n'avons pu piéger. Cependant, le fait que l'analyse du mélange donne un pourcentage en carbone trop élevé et les résultats que nous avons obtenus avec le phényl-6 hexène-2 diol-1, 6, laissent supposer qu'il s'agit d'un hydrocarbure triéthylénique (chromatogramme n° 2).

Propyl-2 vinyl-5 tétrahydrofuranne C₉H₁₆O.

Liquide incolore ; Rdt = 80 % ; Eb₇₀ = 89° ; n_D²⁵ = 1,4388 ; d₄²⁵ = 0,865 ; R.M. Calc. 42,74 ; Obs. 42,61.

Analyse	C ₉ H ₁₆ O	: Calc. % :	C	77,09	H	11,50
		Tr.		77,19		11,33.

Déshydratation du méthyl-5 heptène-2 diol-1, 6



En distillant sous 58 mm, on obtient 3,1 g d'un liquide d'odeur agréable.

Diméthyl-2, 3 vinyl-5 tétrahydrofuranne C₈H₁₄O.

Liquide incolore ; Rdt = 70 % ; Eb₅₈ = 65° ; Eb₇₇ = 70° ;
n_D²⁵ = 1,4315 ; d₄²⁵ = 0,863 ; R. M. Calc. 38,12 ; Obs. 37,90.

Analyse C₈H₁₄O : Calc. % : C 76,14 H 11,18
Tr. : 76,02 11,29.

En dehors d'un petit pic, la chromatographie gazeuse indique deux formes d'importance égale (chromatogramme n° 3).

Spectre de résonance magnétique nucléaire.

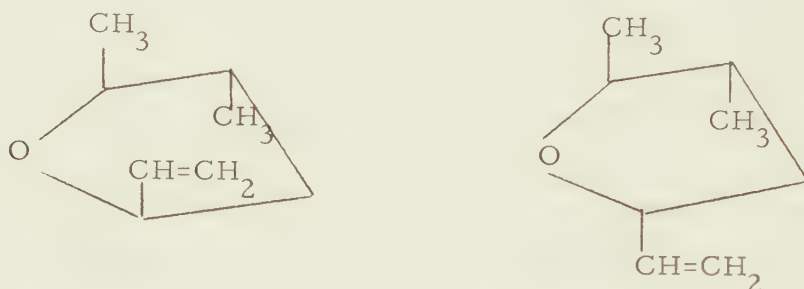
Nous avons piégé séparément chacune des deux formes obtenues par chromatographie gazeuse.

Sur le spectre de R. M. N. n° 2, correspondant au pic A en chromatographie, nous constatons entre 0,90 et 1,25 p.p.m., la présence de deux très importants doublets, ainsi que d'un troisième bien plus faible. D'autre part, la courbe ne revient pas à sa ligne de base entre chaque maximum.

Sur le spectre de R. M. N. n° 3, correspondant au pic B, seuls deux importants doublets sont visibles entre 0,82 et 1,13 p.p.m.

Il semble donc que la fraction B soit constituée par un seul stéréoisomère, tandis que la fraction A serait formée d'au moins deux stéréoisomères, mais l'un étant en très faible quantité.

Deux isomères seulement forment la presque totalité du composé, on peut penser que ce sont les plus favorisés, c'est-à-dire ceux pour lesquels les groupements méthyle sont trans l'un par rapport à l'autre.



(Nous ne faisons pas intervenir ici les formes énantiomorphes).

Déshydratation du phényl-6 hexène-2 diol-1, 6.

Par distillation sous 0,4 mm, nous recueillons 2 g entre 74 et 77°.

Par chromatographie gazeuse de ce produit, nous constatons la présence de trois composants que nous avons piégés séparément (chromatogrammes n° 4). Seul A, nous a conduit à un produit suffisamment pur, les composés B et C qui constituent le phényl-2 vinyl-5 tétrahydrofuranne se sont partiellement décomposés et nous n'avons pu les obtenir avec un degré de pureté suffisant.

L'analyse de A nous a montré qu'il s'agissait d'un composé totalement déshydraté de formule $C_{12}H_{12}$:

Analyse $C_{12}H_{12}$:	Calc. % :	C	92,26	H	7,74
	Tr.	:	91,92		7,86.

Nous en avons effectué le spectre infra-rouge (spectre I.R. n° 23) mais nous n'avons pu déterminer sa structure exacte.

CHAPITRE II .

PREPARATION DE POLYALCOYLTETRAHYDROFURANNYLACETALDEHYDES .

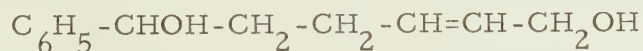
PARTIE THEORIQUE .

Bibliographie.

Le bioxyde de manganèse, en suspension dans un milieu neutre non aqueux, a été utilisé pour la première fois comme oxydant en 1948 par BALL, GOODWIN et MORTON (45).

Il ressort, des nombreux résultats publiés, que les alcools saturés ne sont guère oxydés à température ambiante, alors que les alcools alpha-insaturés le sont facilement (46) (47) (48). Ce procédé permet donc des oxydations sélectives et modérées sans isomérisation (49), les alcools conduisant, suivant leur nature primaire ou secondaire, à des aldéhydes ou à des cétones.

L'insaturation en α de la fonction alcool peut être de nature éthylénique (45) (50) (51), acétylénique (50), aromatique (48) (52) (53) (54) ou cyclénique (55) (56). Toutefois, d'après les travaux de GRITTER (57), il apparaît que l'alcool allylique est oxydé plus rapidement que l'alcool benzylique, ce que nous avons vérifié en oxydant uniquement la seule fonction alcool primaire du composé :



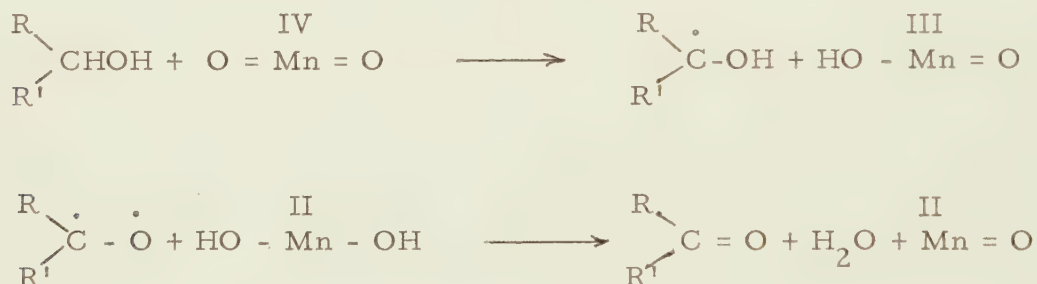
L'origine du bioxyde de manganèse est très importante. D'après l'étude très complète de GRITTER (57), il ressort que les types de bioxyde les plus actifs sont ceux dont la préparation a nécessité l'emploi de permanganates ou de chromates.

On ne peut cependant mettre en évidence l'inclusion de ces produits dans les cristaux de bioxyde.

Les solvants utilisés sont choisis surtout en fonction de la solubilité des composés étudiés et du rendement qui semble modifié dans certains cas (48) (52) (57). Toutefois, l'acétone, l'acétate d'éthyle et surtout les alcools sont la cause d'une désactivation du bioxyde (49).

Mécanisme

Le mécanisme de ces oxydations n'est pas encore connu. Seuls, quelques auteurs ont émis des hypothèses sans pouvoir les confirmer (45) (47) (49) (57). Une théorie assez intéressante fait intervenir un mécanisme radicalaire (47)



La seconde étape suppose seulement que $(\text{R}, \text{R}')\text{C}=\text{O}$ est formé à partir du radical $(\text{R}, \text{R}')\dot{\text{C}} - \text{OH}$, mais n'implique pas que le biradical $(\text{R}, \text{R}')\dot{\text{C}} - \text{O}$ ait besoin d'exister.

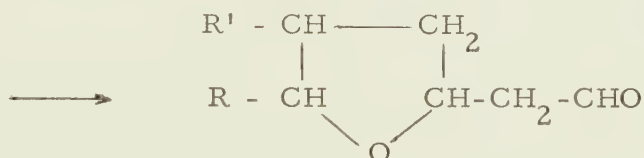
L'hypothèse radicalaire paraît confirmée par le fait que pour un alcool du type $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHOH-R}$, des substituants variés en para de la fonction alcool ont un effet très faible sur la vitesse de réaction (49), ce qui ne serait pas le cas avec un mécanisme ionique.

La cyclisation des aldéhydes obtenus en tétrahydrofurannyl-acétaldéhydes est semblable à celle observée par COLONGE, DESCOTES et MOURIER sur l'hydroxy-7 heptène-2 al trans (29).

Sous l'influence de l'effet électromère dû à l'approche de l'oxygène alcoolique, le système conjugué se polarise :



Le cycle se ferme et le proton se fixe à l'autre extrémité du système conjugué. On obtient la forme énolique de l'aldéhyde qui se stabilise aussitôt sous sa forme aldéhydique :



Résultats

Nous avons oxydé quatre alcools éthyléniques. La réaction se faisant en milieu hétérogène, on utilise un excès considérable de bioxyde (15 fois le poids de l'alcool) que nous avons préparé à partir de permanganate de potassium et de sulfate manganoux (50).

Les rendements sont très moyens (15 à 55 %) mais les produits obtenus sont très purs.

Analyse spectrale infra-rouge.

Nous avons étudié les spectres des composés suivants :

- | | |
|--------------------------------|-----------------|
| - époxy-3, 6 heptanal | (spectre n° 24) |
| - époxy-3, 6 nonanal | (spectre n° 25) |
| - méthyl-5 époxy-3, 6 heptanal | (spectre n° 26) |
| - phényl-6 époxy-3, 6 hexanal | (spectre n° 27) |

Nous y relevons les bandes d'absorption caractéristiques des :

vibrations de valence C-H (dans le groupement - CHO) :
 2720 cm^{-1} m (24, 27), 2730 cm^{-1} m (25), 2710 cm^{-1} m (26).

- vibrations de valence C=O :

1730 cm^{-1} FF (24, 25, 26), 1720 cm^{-1} FF (27).

- vibrations de valence C-O (cycle tétrahydrofurannique) :

1088 cm^{-1} FF (24, 25)

1065 cm^{-1} FF et 1095 cm^{-1} FF (26)

1060 cm^{-1} FF et 1080 cm^{-1} FF (27)

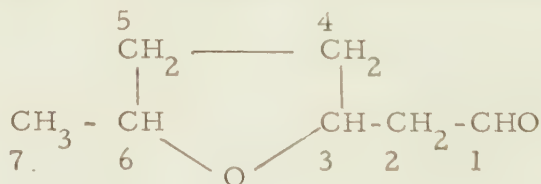
De plus, sur chaque spectre apparaît une légère bande due aux vibrations de valence O-H d'une fonction alcool :

à 3420 cm^{-1} f (24, 26, 27) ; 3450 cm^{-1} f (25).

ce qui laisse supposer un faible pourcentage de forme linéaire. Ce phénomène de tautomérie anneau-chaîne avait déjà été remarqué pour l'époxy-3,7 heptanal (29).

Spectre de résonance magnétique nucléaire :

Nous avons étudié le spectre de résonance magnétique nucléaire de l'époxy-3,6 heptanal (spectre R.M.N. n° 4) :



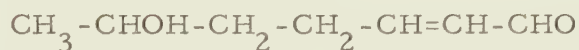
Le spectre présente :

- entre 1,08 et 1,25 p.p.m. : les 3 protons du groupement méthyle
 (deux doublets : $J = 6,5$ cps)
- entre 1,32 et 2,38 p.p.m. : les 4 protons des carbones 4 et 5
 (multiplet).

- entre 2,38 et 2,60 p.p.m. : les 2 protons du carbone 2 (2 triplets, $J = 2,5$ cps).
- entre 3,70 et 4,60 p.p.m. : les 2 protons des carbones 3 et 6 (multiplet)
- entre 9,62 et 9,72 p.p.m. : le proton aldéhydique (triplet, $J=2,5$ cps).

Comme pour le méthyl-2 vinyl-5 tétrahydrofuranne (spectre R.M.N. n° 1), nous observons donc la présence de deux isomères cis et trans dans le même rapport approximatif 40 et 60 % (rapport des amplitudes des doublets du groupement méthyle).

La forme tautomère linéaire :



n'apparaît pas sur le spectre de résonance magnétique nucléaire. Son importance ne dépasse donc certainement pas 5 %.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Préparation du bioxyde de manganèse.

Dans un ballon de 2 litres à cinq cols, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une gaine thermométrique, de deux ampoules de coulée et d'une agitation centrale, on dissout à chaud 160 g de permanganate de potassium dans 1 litre d'eau distillée. Puis, en maintenant la température entre 90 et 95°, on coule simultanément et goutte à goutte, 195 cm³ de soude à 36° Bé et une solution (faite à froid) de 141 g de sulfate manganoux monhydraté dans 250 cm³ d'eau distillée. On agite encore pendant 5 heures en maintenant la température entre 90 et 95° puis on laisse reposer pendant une nuit.

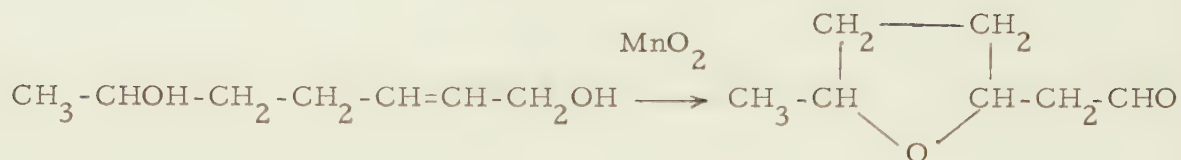
La masse réactionnelle est filtrée sur verre fritté et le précipité lavé à l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le filtrat soit incolore (il est impossible d'obtenir un filtrat neutre). Le précipité est ensuite séché à l'étuve à 120° pendant 36 heures. On obtient 180 g de bioxyde de manganèse.

Oxydation - Mode opératoire général.

Dans un ballon de 500 cm³ avec gaine thermométrique, réfrigérant ascendant (équipé d'un tube desséchant à chlorure de calcium), boule à brome et agitation centrale, on place 75 g de bioxyde de manganèse finement broyé puis 200 cm³ d'éther anhydre de façon à recouvrir totalement le bioxyde. On agite et coule goutte à goutte la solution de 5 g de glycol dans 100 cm³ d'éther. La température monte de 5 à 8°. On continue d'agiter pendant 12 heures.

Le bioxyde est ensuite filtré et lavé par un peu d'éther anhydre. Les fractions éthérées sont groupées ; on chasse le solvant et distille sous pression réduite, avec atmosphère d'azote, et en présence d'une trace d'hydroquinone.

Oxydation de l'heptène-2 diol-1, 6



Epoxy-3, 6 heptanal $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$.

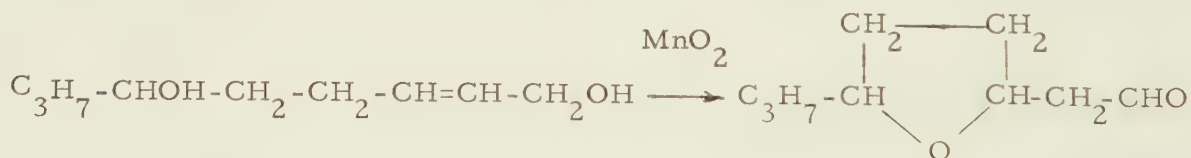
Liquide incolore ; Rdt = 50 % ; Eb_{9,7} = 65-66° ; Eb₃ = 44-45° ;
 $n_D^{25} = 1,4377$; $d_4^{25} = 0,990$; R. M. Calc. 33,98 ; Obs. 33,97.

Analyse $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$: Calc. % : C 65,59 H 9,42
 Tr. : 65,63 9,29.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool) ; F = 180°.

Analyse $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$: Calc. % : N 22,68 ; Tr. % : 22,71.

Oxydation du nonène-2 diol-1, 6



Epoxy-3, 6 nonanal $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$.

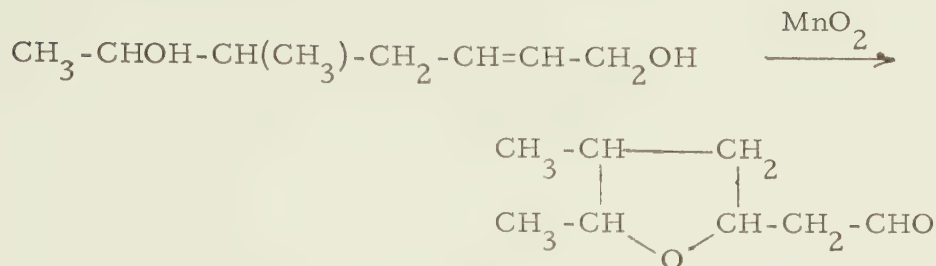
Liquide incolore ; Rdt = 45 % ; Eb_{9,7} = 94-95° ; $n_D^{25} = 1,4423$;
 $d_4^{25} = 0,960$; R. M. Calc. 43,22 ; Obs. 43,08.

Analyse $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$: Calc. % : C 69,19 H 10,32
 Tr. : 69,25 10,32.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool) ; F = 125°.

Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$: Calc. % : N 19,70 ; Tr. % : 19,69.

Oxydation du méthyl-5 heptène-2 diol-1, 6



Méthyl-5 époxy-3, 6 heptanal $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$.

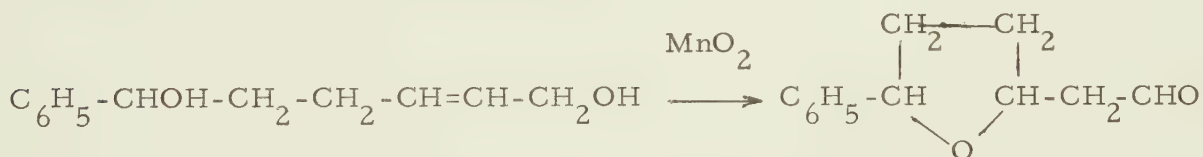
Liquide incolore ; Rdt = 55 % ; Eb_{9,7} = 73,5 - 74,5° ;
 $n_D^{25} = 1,4380$; $d_4^{25} = 0,971$; R. M. Calc. 38,60 ; Obs. 38,46.

Analyse $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$: Calc. % : C 67,57 H 9,92
 Tr. : 67,60 9,92.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), F = 166°.

Analyse $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$: Calc. % : N 21,09 ; Tr. % : 21,03.

Oxydation du phényl-6 hexène-2 diol-1, 6



Phényl-6 époxy-3, 6 hexanal $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Liquide incolore ; Rdt = 15 % ; Eb_{0,35} = 104-105° ; $n_D^{25} = 1,5322$.

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$: Calc. % : C 75,76 H 7,42
 Tr. : 75,92 7,40.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), F = 149,5°.

Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$: Calc. % : N 16,99 ; Tr. % : 17,01.

CHAPITRE III.

PASSAGE AUX ACIDES ALCOYLTETRAHYDROFURANNYLACETIQUES.

PARTIE THEORIQUE.

Bibliographie

L'oxyde d'argent est utilisé depuis 1835 pour la préparation des acides organiques à partir des aldéhydes correspondants (58); à l'origine, on employait uniquement l'oxyde d'argent humide. La réaction peut alors être représentée par :



Depuis, d'intéressantes modifications ont été apportées à ce procédé. Elles consistent toutes en l'utilisation d'un milieu basique qui solubilise l'acide formé, sous forme de sel alcalin :

- oxydation par l'oxyde d'argent en solution dans l'ammoniaque (60) :



- oxydation en présence d'une base alcaline (61) :



- ou encore, oxydation par le nitrate d'argent en milieu ammoniacal ou alcalin (62) (63) :



Résultats -

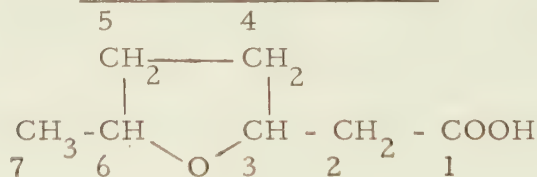
L'oxydation de l'époxy-3, 6 heptanal nous a conduit à l'époxy-3, 6 heptanoïque, forme isomère de l'heptène-2 ol-6 oïque trans que nous avons obtenu précédemment (page 29).

Ce résultat est à rapprocher de celui de ROBINSON (64) qui, en condensant l'hydroxy-5 pentanal avec un diester malonique, fut conduit , après saponification et décarboxylation, à un mélange inséparable par distillation , d'époxy-3, 7 heptanoïque et d'heptène-2 ol-7 oïque. Après estérification du produit brut, il réussit à isoler les deux esters par fractionnement et constata que l'hydrolyse alcaline de l'hydroxy-ester (forme linéaire) ne conduit pas à l'acide correspondant mais, par cyclisation, à l'acide tétrahydropyrannylacétique.

De même COLONGE, DESCOTES et MOURIER (29), oxydant le mélange d'hydroxy-7 heptène-2 al trans et d' α -tétrahydropyrannylacétaldéhyde, par l'oxyde d'argent, n'obtinrent que l'acide α -tétrahydropyrannylacétique.

Afin de vérifier que nous avons bien isolé les deux formes isomères d'un même acide, nous avons comparé l'acide décrit page 29 et celui obtenu ici par oxydation à l'aide de l'oxyde d'argent.

A - Epoxy-3, 6 heptanoïque



Obtenu par oxydation de l'époxy-3, 6 heptanal.

Analyse spectrale infra-rouge (spectre n° 28) :

Nous relevons la présence des bandes d'absorption caractéristiques de :

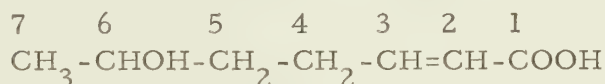
- la vibration de valence C=O à 1720 cm^{-1} FF.
 - la vibration de valence C-O - (éther-oxyde) à 1075 cm^{-1} F.
- Aucune vibration de valence C=C n'apparaît.

Spectre de résonance magnétique nucléaire (spectre R. M. N. n° 5).

Il présente :

- entre 1,1 et 1,30 p.p.m. : les protons du groupement méthyle
(2 doublets)
- entre 1,3 et 2,40 p.p.m. : les protons des carbones 4 et 5
(multiplet)
- entre 2,42 et 2,67 p.p.m. : les protons du carbone 2 (multiplet)
- entre 3,75 et 4,68 p.p.m. : les protons des carbones 3 et 6
(multiplet)
- à 10,59 p.p.m. : le proton acide (singulet).

B - Heptène-2 ol-6 oïque trans



Obtenu par réduction de l'heptène-2 one-6 oïque trans.

Analyse spectrale infra-rouge (spectre n° 9)

Nous constatons la présence des bandes d'absorption caractéristiques de :

- la vibration de valence C=O à 1700 cm^{-1} FF.
- la vibration de valence C=C à 1655 cm^{-1} F.
- la vibration de déformation de CH=CH trans à 980 cm^{-1} m.

En outre, la bande d'absorption de la vibration de valence O-H étant très étalée, il y a présence simultanée d'une fonction acide et d'une fonction alcool.

Spectre de résonance magnétique nucléaire (spectre R.M.N. n° 6).

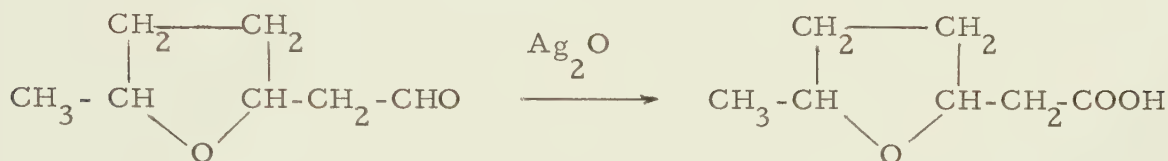
Il y apparaît :

- entre 1,08 et 1,28 p.p.m. : les protons du groupement méthyle
(1 doublet)
- entre 1,30 et 1,82 p.p.m. : les protons du carbone 5 (quadruplet)
- entre 2,06 et 2,67 p.p.m. : les protons du carbone 4 (multiplet)
- entre 3,50 et 4,15 p.p.m. : le proton du carbone 6 (sextuplet)
- entre 5,65 et 6,0 p.p.m. : le proton du carbone 2 (doublet)
- entre 6,78 et 7,85 p.p.m. : le proton du carbone 3 (multiplet)
- à 7,97 p.p.m. : les protons alcoolique et acide (singulet)

La structure des deux acides semble donc totalement confirmée par l'étude des spectres infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Oxydation de l'époxy-3, 6 heptanal



Nous avons utilisé l'oxyde d'argent commercial anhydre, en présence de soude.

Dans un ballon de 250 cm³, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule de coulée, d'une gaine thermométrique et d'une agitation centrale, on place successivement 25 g d'oxyde d'argent en poudre, 20 cm³ d'alcool, 30 cm³ d'eau et 4 g d'époxy-3, 6 heptanal.

A ce mélange, on additionne lentement et en agitant 15 cm³ d'une solution de soude 10 N. La température monte de 20° puis redescend à température ambiante. On poursuit l'agitation pendant 24 h.

La masse réactionnelle est filtrée sur verre fritté et on lave par 50 cm³ d'eau. Le filtrat est ensuite extrait à l'éther pour éliminer les impuretés ; on acidifie et extrait à nouveau à l'éther ; après séchage sur sulfate de sodium, l'éther est chassé et le résidu distillé sous pression réduite ; on recueille 3 g d'époxy-3, 6 heptanoïque.

Epoxy-3, 6 heptanoïque C₇H₁₂O₃.

Liquide incolore ; Rdt = 66 % ; Eb_{0,45} = 94° ; n_D²⁵ = 1,4520.

Analyse C ₇ H ₁₂ O ₃ :	Calc. % :	C	58,31	H	8,39
	Tr.	:	58,45		8,36.

CONCLUSIONS GENERALES .

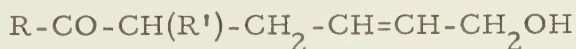
Les principaux résultats de ce travail peuvent être résumés ainsi :

- La condensation de Reformatsky, en solution étherée, entre le γ -bromocrotonate d'éthyle et les aldéhydes simples, se réalise avec transposition rétroallylique. La transposition semble être le phénomène prédominant tandis que la condensation normale n'est favorisée que par l'encombrement stérique de l'aldéhyde entrant en réaction.

- La réduction par les hydrures doubles des esters normaux obtenus au moyen de la condensation de Reformatsky ne conduit pas uniquement aux δ -glycols éthyléniques attendus, mais à des mélanges d'ester-alcool, de glycol éthylénique et de glycol saturé en proportions variables suivant les conditions opératoires.

- La condensation du γ -bromocrotonate d'éthyle sur l'acétyl-acétate d'éthyle nous a permis d'obtenir, après saponification et dé-carboxylation, l'heptène-2 one-6 oïque trans, lequel, traité par le borohydrure de lithium, dans des conditions très douces, conduit à l'heptène-2 ol-6 oïque trans.

- Nous avons aussi montré que la condensation du chloro-4 butène-2 ol-1 avec les esters d'acide β -cétoniques conduit aux ϵ -cétols éthyléniques :



avec des rendements variables principalement suivant la nature du radical R'. Il nous est apparu que les mauvais rendements étaient imputables à une réaction de déchlorhydratation du chlorobuténol ; aussi, en bloquant la fonction alcool de ce dernier par le dihydropyranne, nous avons pu accroître les rendements de la condensation dans de notables proportions.

- Les ϵ -cétoles éthyléniques précédents, traités par le borohydrure de lithium, donnent les glycols éthyléniques correspondants :



que nous avons, d'une part déshydratés par l'acide polyphosphorique, en polyalcoylvinyltétrahydrofurannes et, d'autre part, oxydés par le bioxyde de manganèse en polyalcoyltétrahydrofurannylacétaldéhydes.

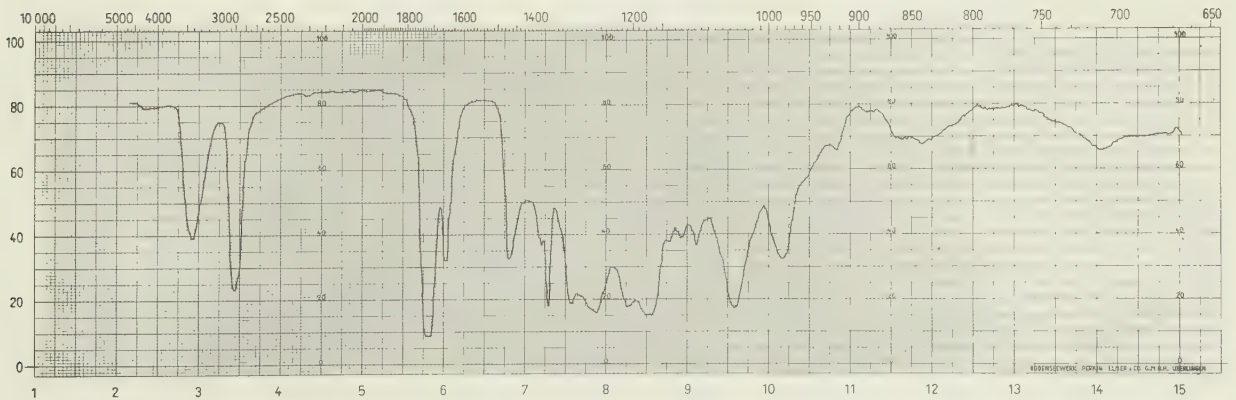
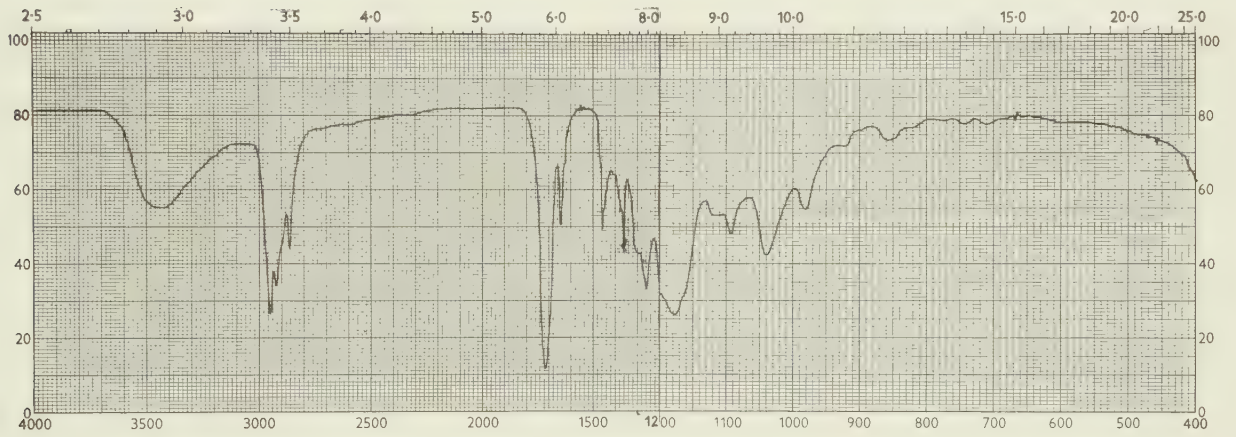
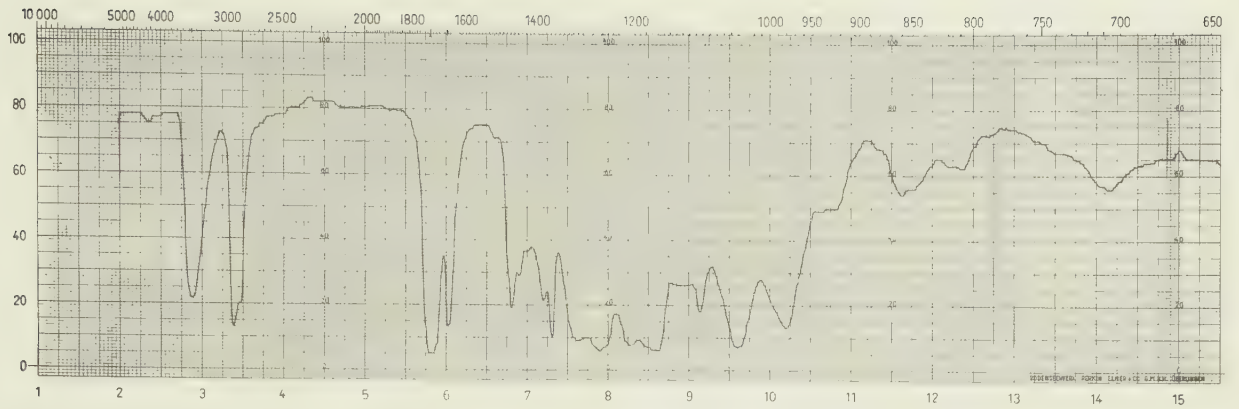
- Enfin, nous avons montré que ces derniers, traités par l'oxyde d'argent, conduisaient aux acides alcoyltétrahydrofurannyl-acétiques, et nous avons vérifié par spectrographie infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire, que nous avons ainsi pu isoler deux formes isomères d'un même acide : l'heptène-2 ol-6 oïque trans et l'époxy-3, 6 heptanoïque.

SPECTRES INFRA-ROUGES

Spectre (1) : Méthyl-6 heptène-2 ol-5 oate d'éthyle

Spectre (2) : Octène-2 ol-5 oate d'éthyle

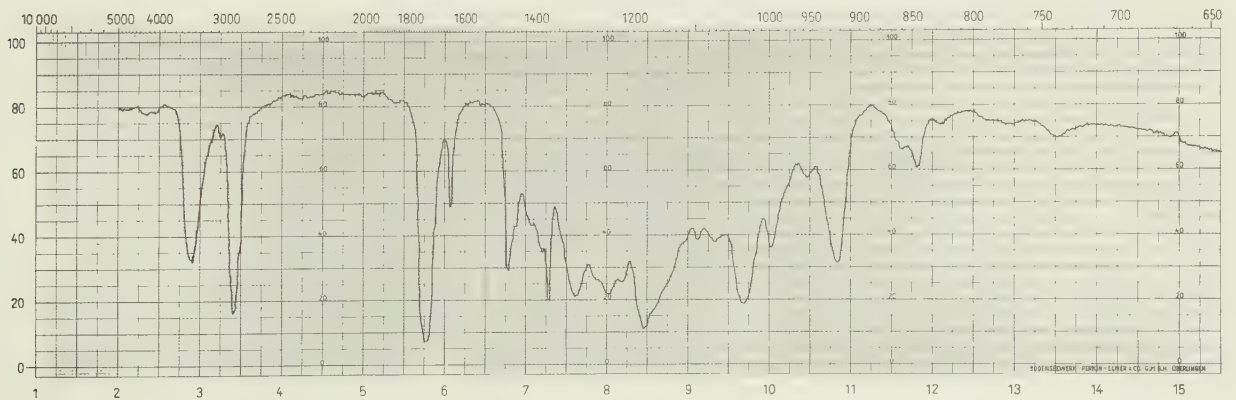
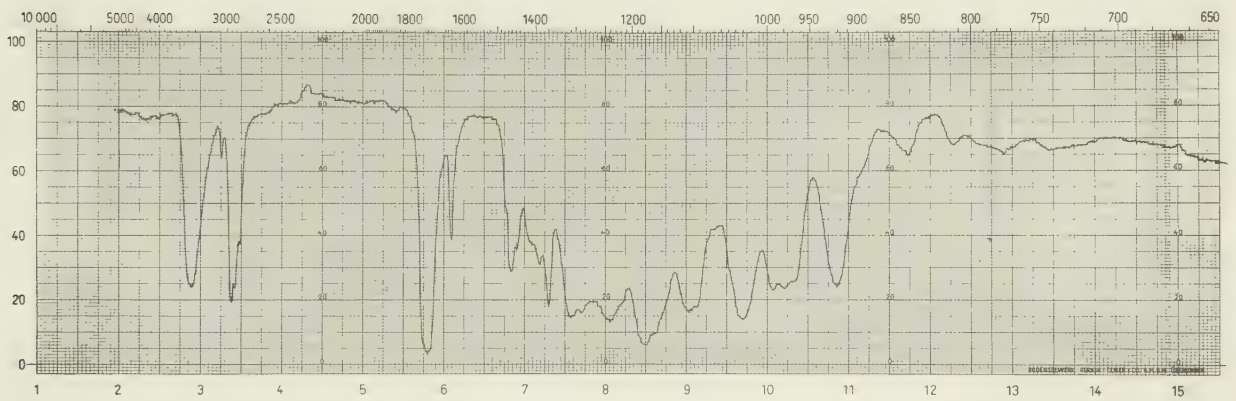
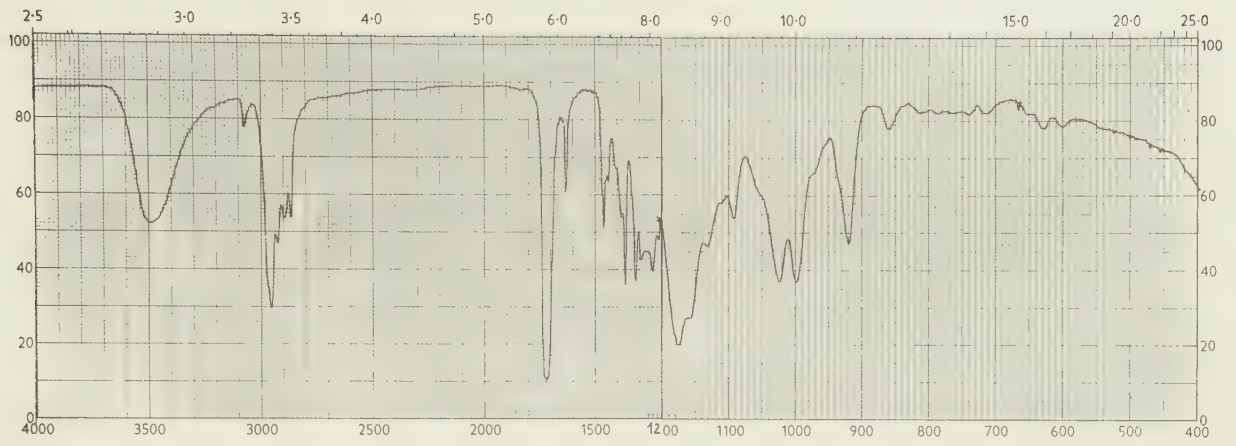
Spectre (3) : Méthyl-7 octène-2 ol-5 oate d'éthyle



Spectre (4) : Vinyl-2 méthyl-4 pentanol-3 oate d'éthyle

Spectre (5) : Vinyl-2 pentanol-3 oate d'éthyle

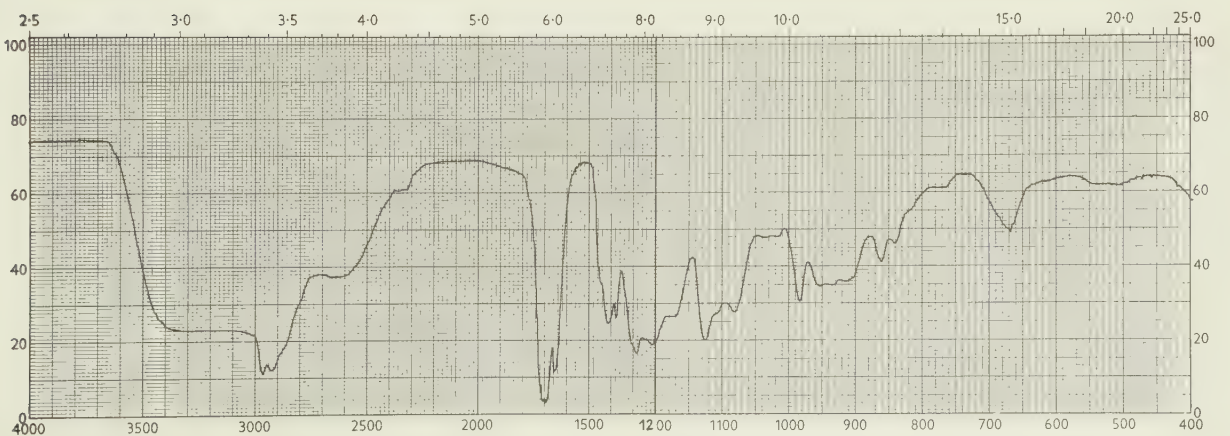
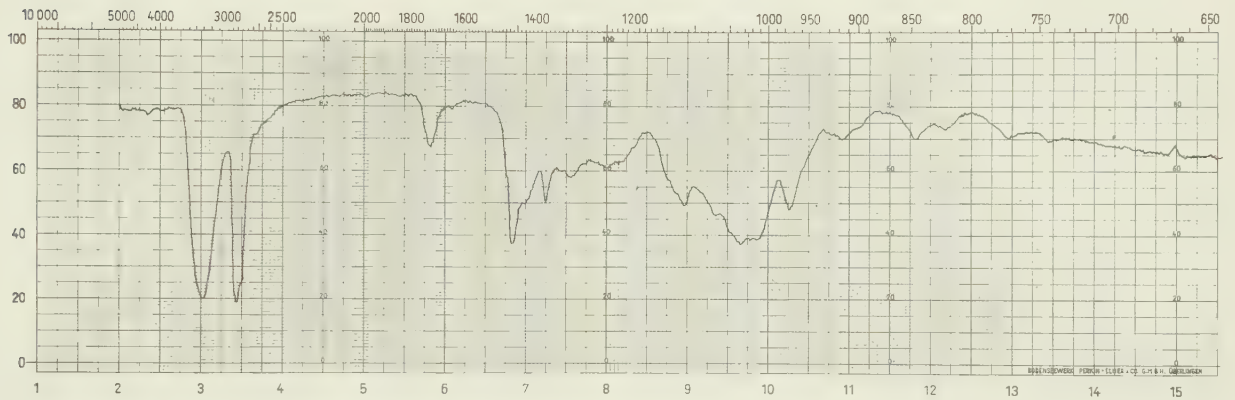
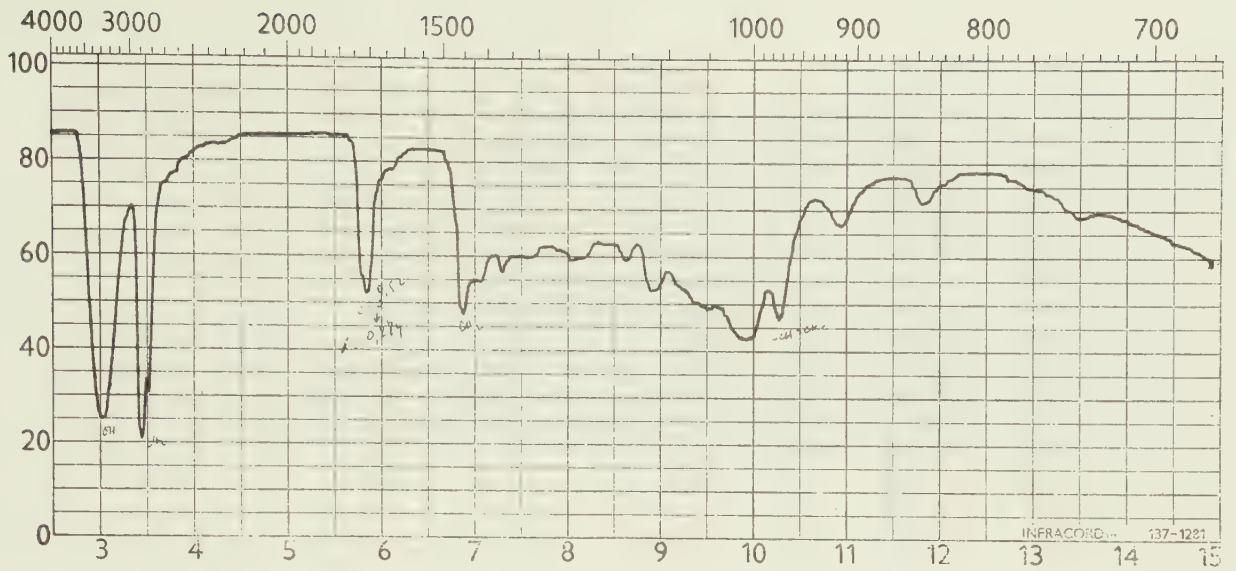
Spectre (6) : Vinyl-2 méthyl-5 hexanol-3 oate d'éthyle



Spectre (7) : Produit de réduction de l'octène-2 ol-5 oate d'éthyle

Spectre (8) : Produit de réduction de l'octène-2 ol-5 oate d'éthyle

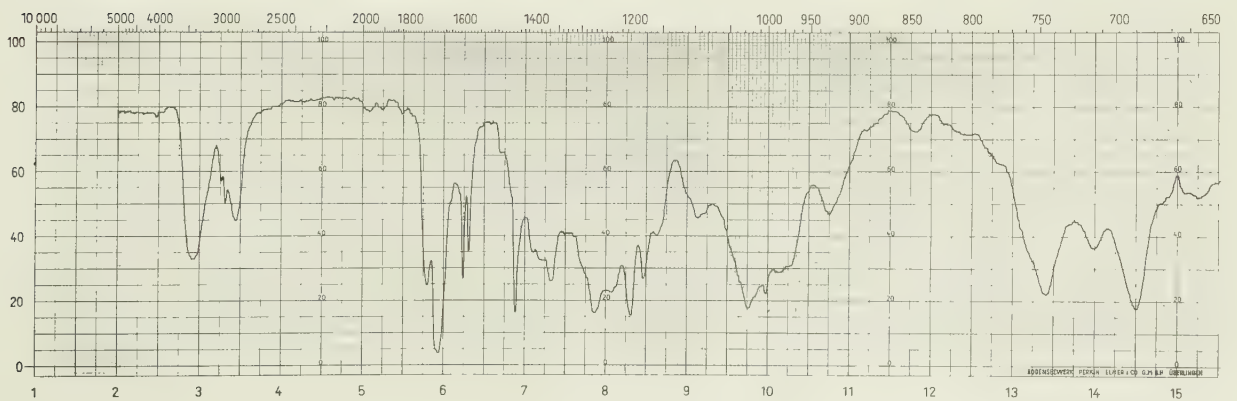
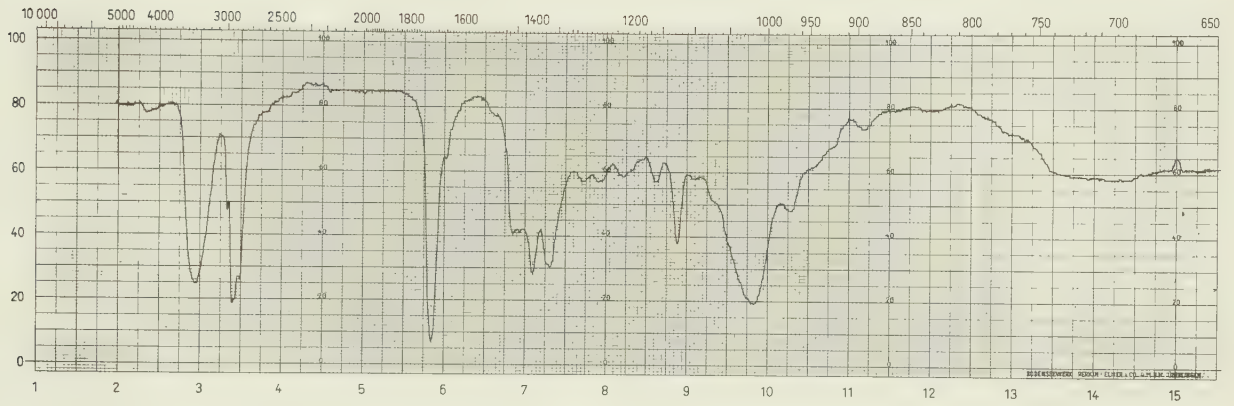
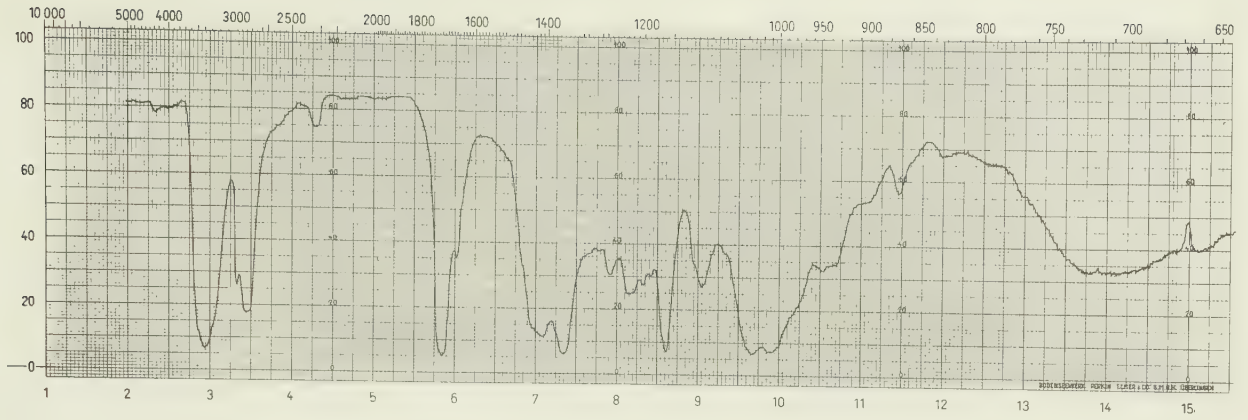
Spectre (9) : Heptène-2 ol-6 ol'que trans



Spectre (10) : Heptène-2 ol-1 one-6

Spectre (11) : Nonène-2 ol-1 one-6

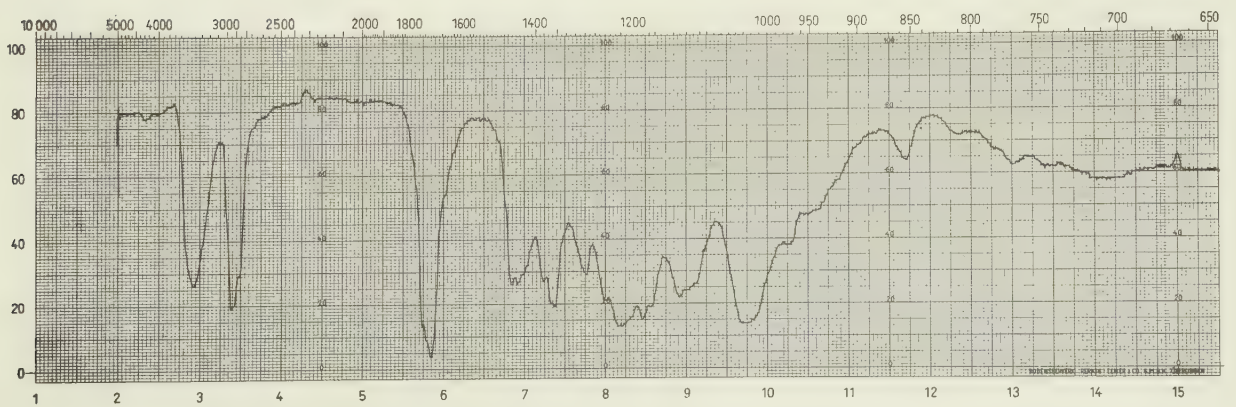
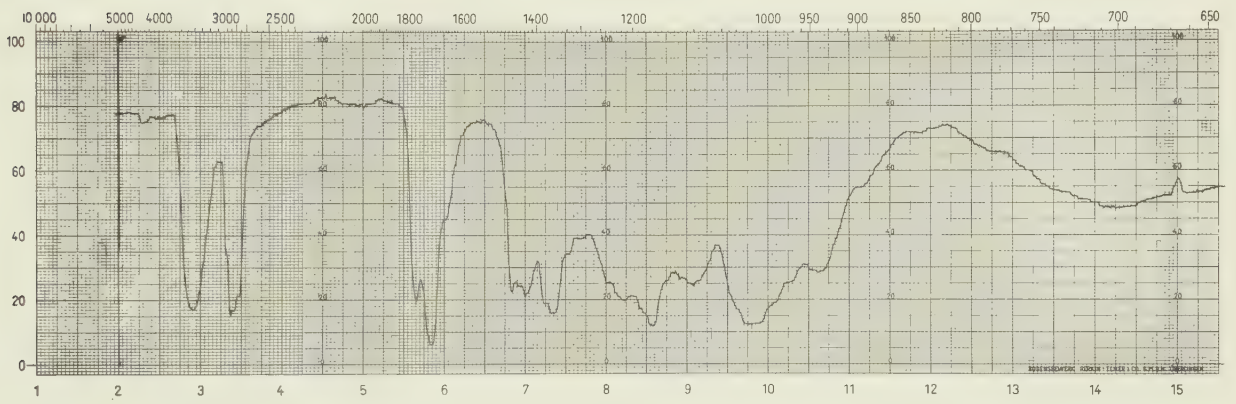
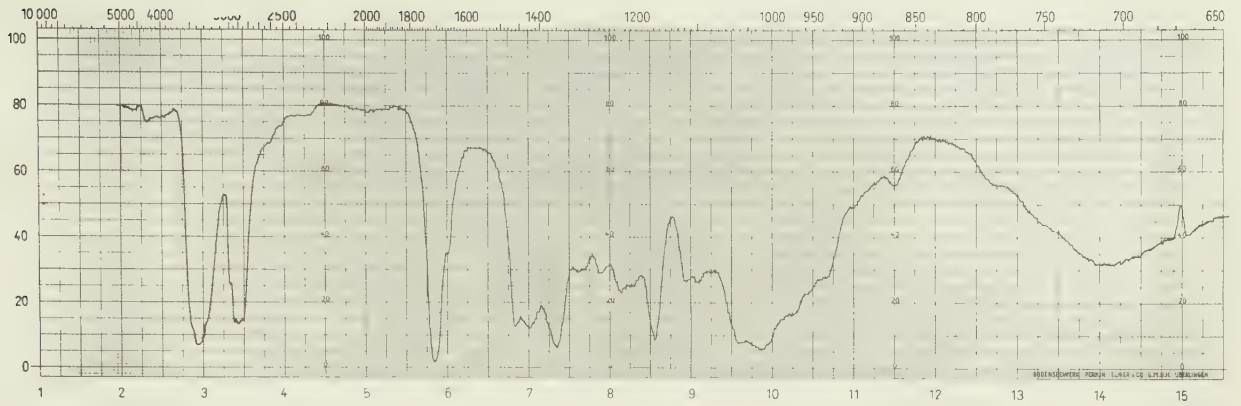
Spectre (12) : Phényl-6 hexène-2 ol-1 one-6



Spectre (13) : Méthyl-5 heptène-2 ol-1 one-6

Spectre (14) : Ethyl-5 heptène-2 ol-1 one-6

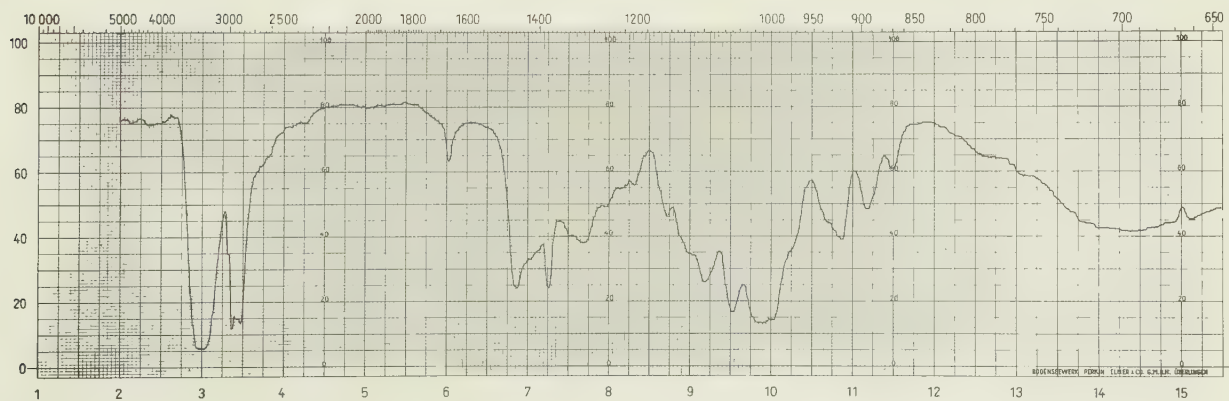
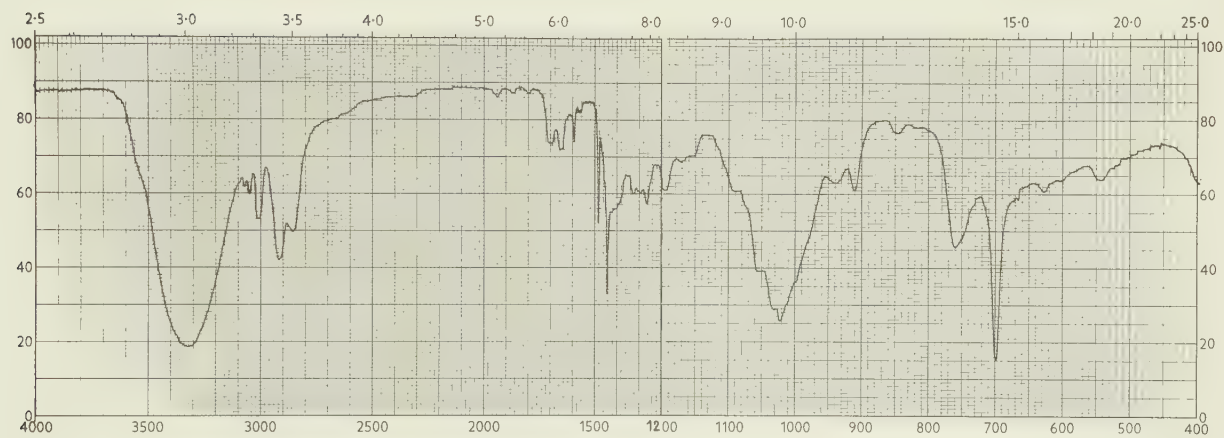
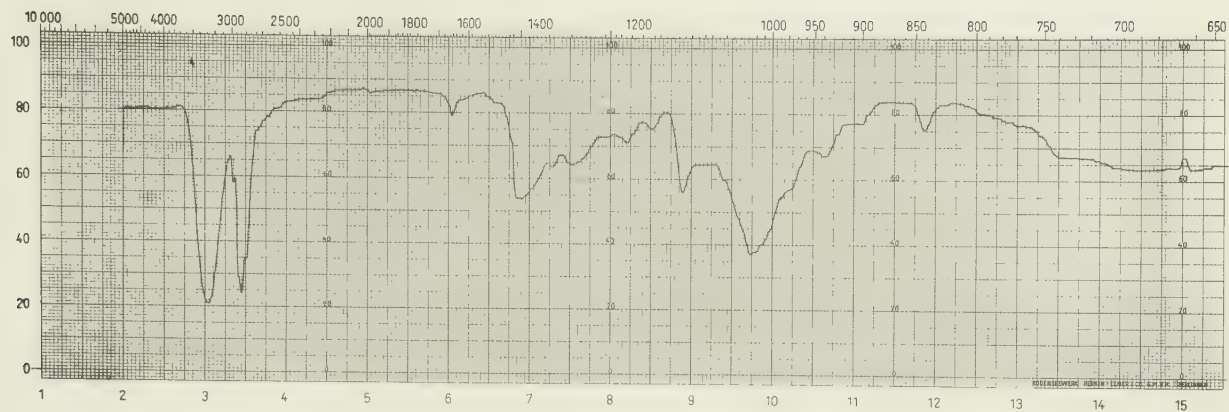
Spectre (15) : Ethyl-2 acétyl-2 hexène-4 ol-6 oate d'éthyle



Spectre (17) : Nonène-2 diol-1,6

Spectre (18) : Phényl-6 heptène-2 diol-1,6

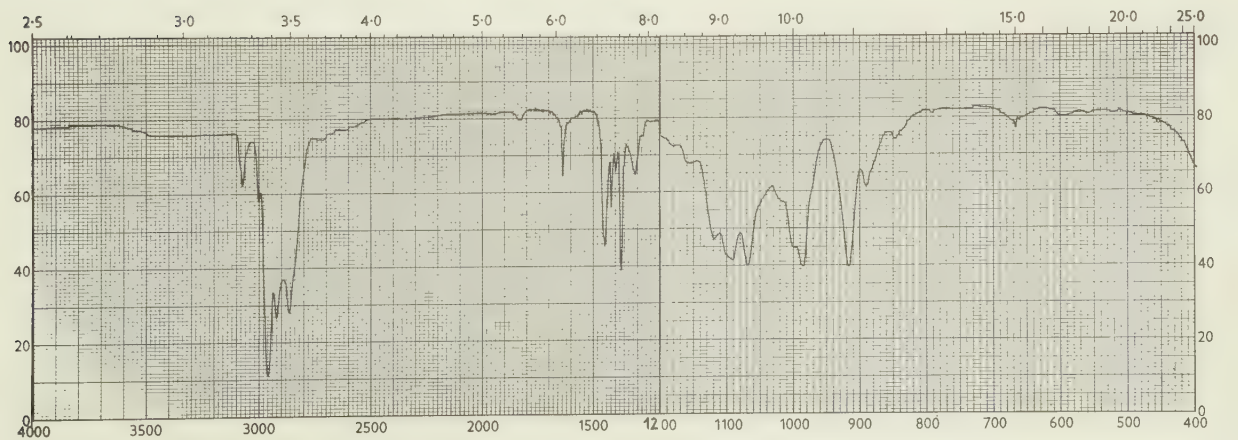
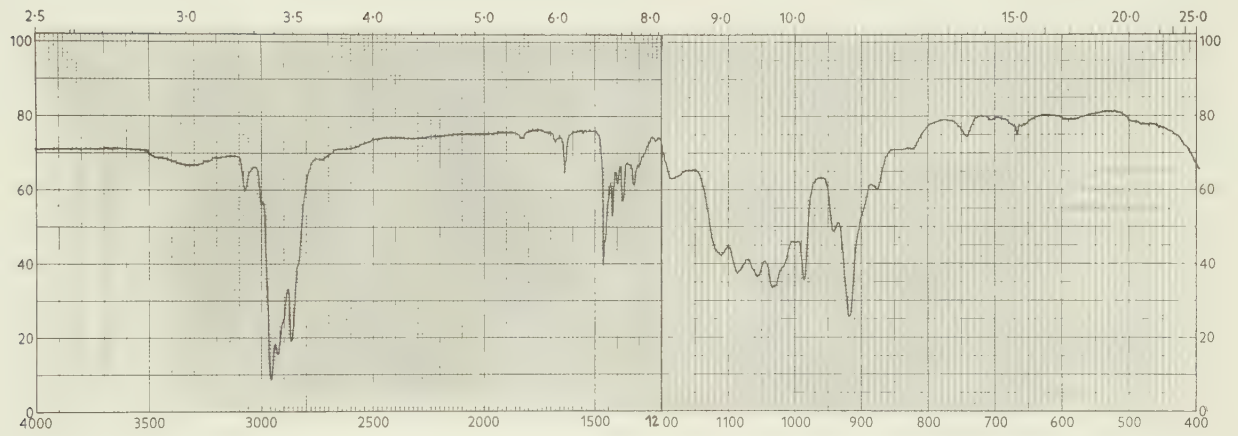
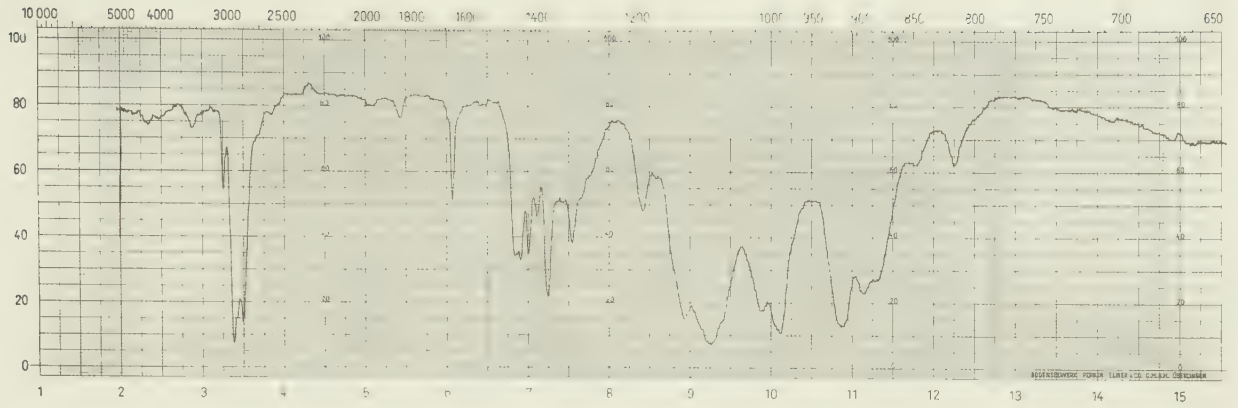
Spectre (19) : Méthyl-5 heptène-2 diol-1,6



Spectre (20) : Méthyl-2 vinyl-5 tétrahydrofuranne

Spectre (21) : Propyl-2 vinyl-5 tétrahydrofuranne

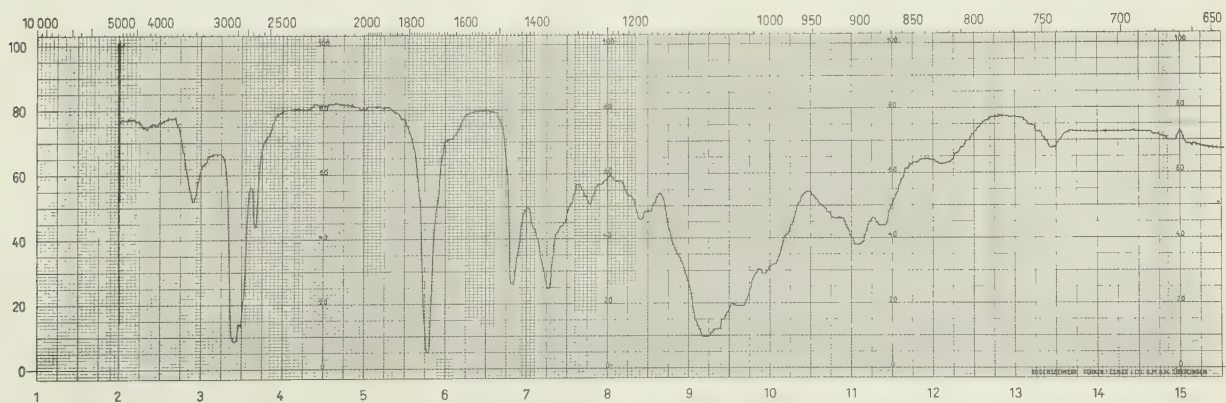
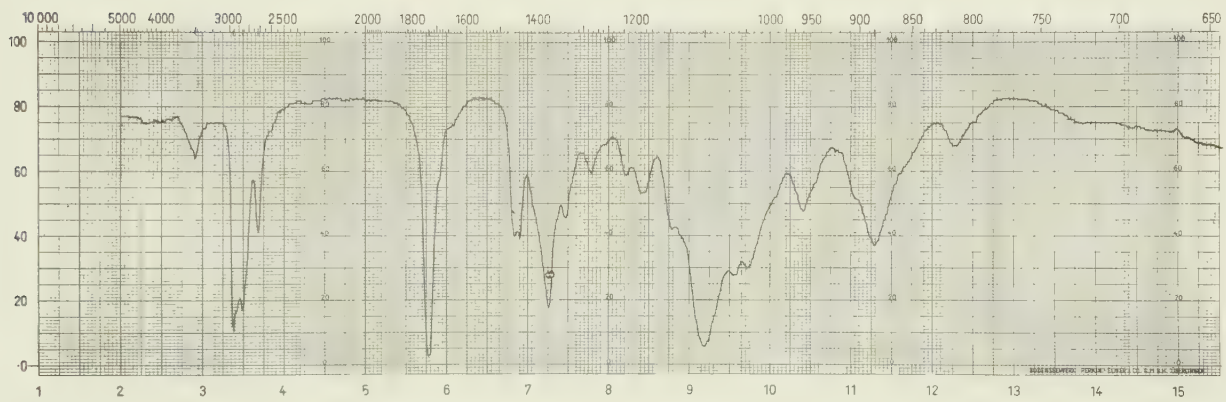
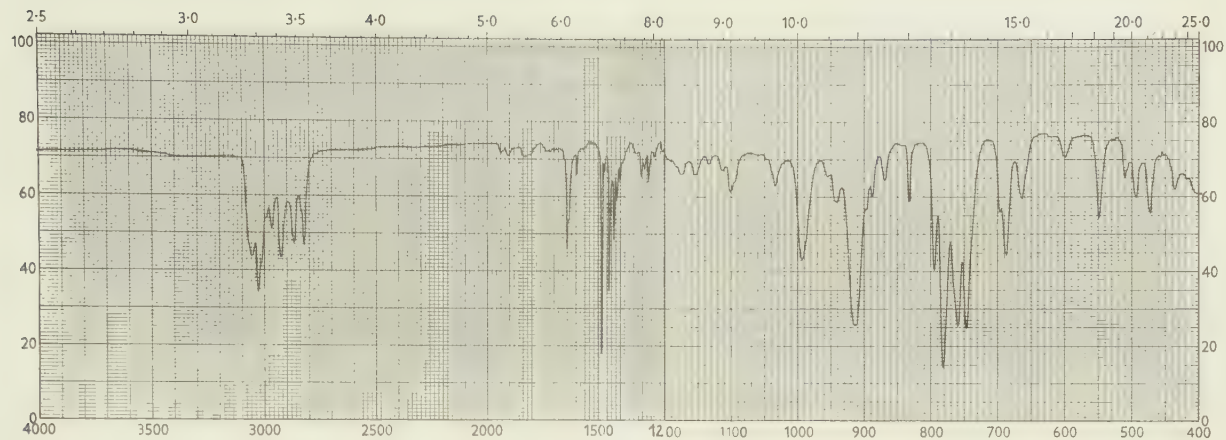
Spectre (22) : Diméthyl-2, 3 vinyl-5 tetrahydrofuranne



Spectre (23) : Composé en $C_{12}H_{12}$

Spectre (24) : Epoxy-3,6 heptanal

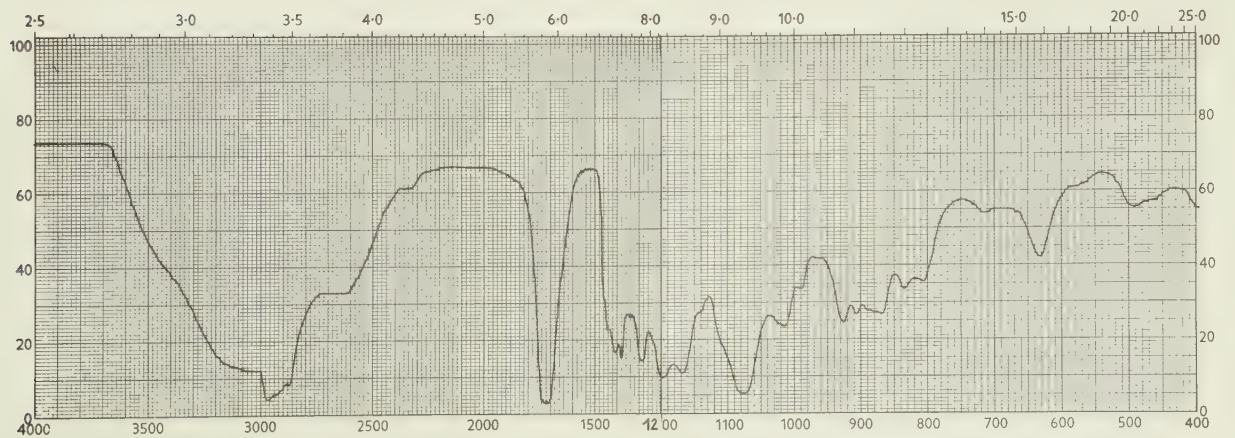
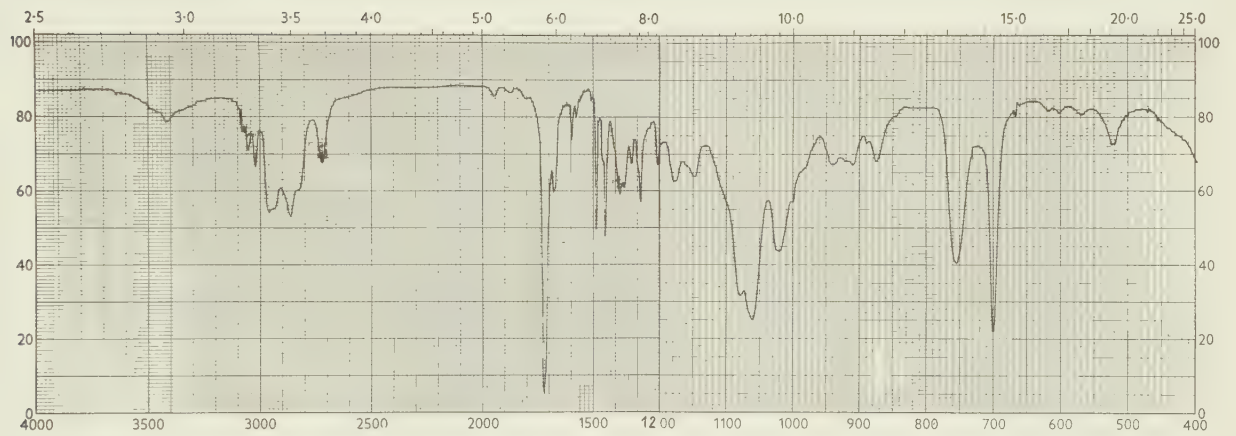
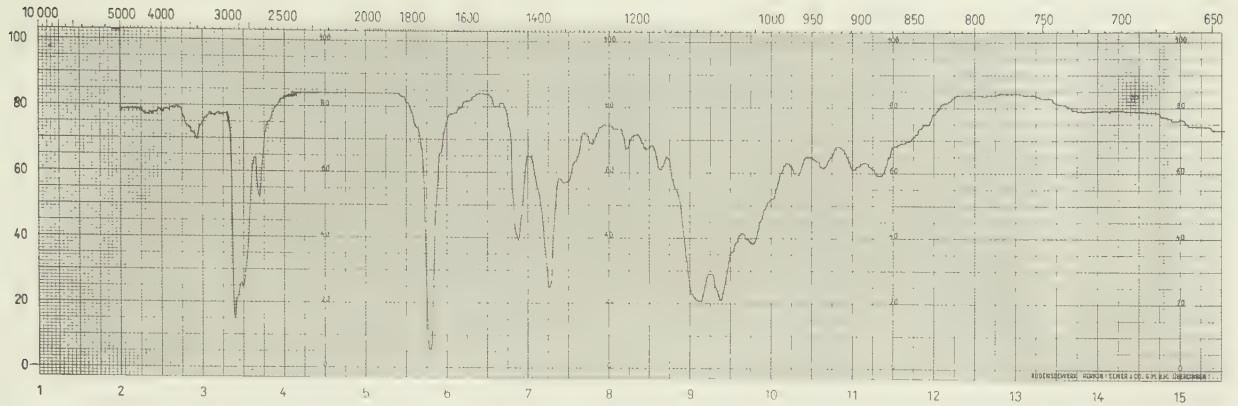
Spectre (25) : Epoxy-3,6 Nonanal



Spectre (26) : Méthyl-5 époxy-3,6 heptanal

Spectre (27) : Phényl-6 époxy-3,6 hexanal

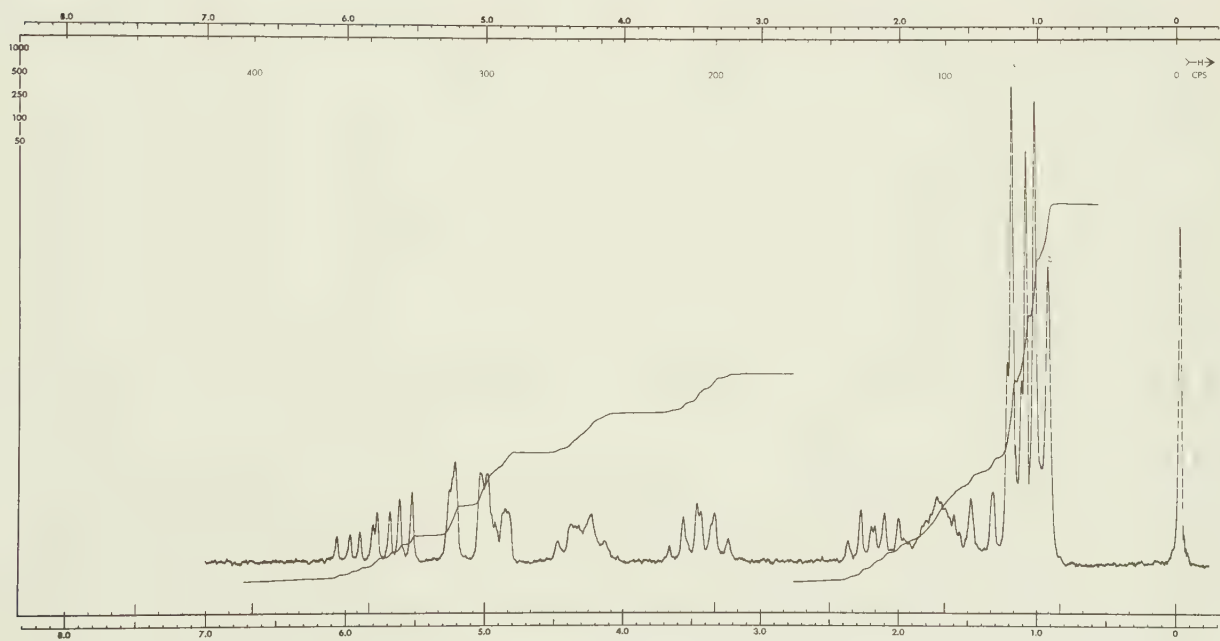
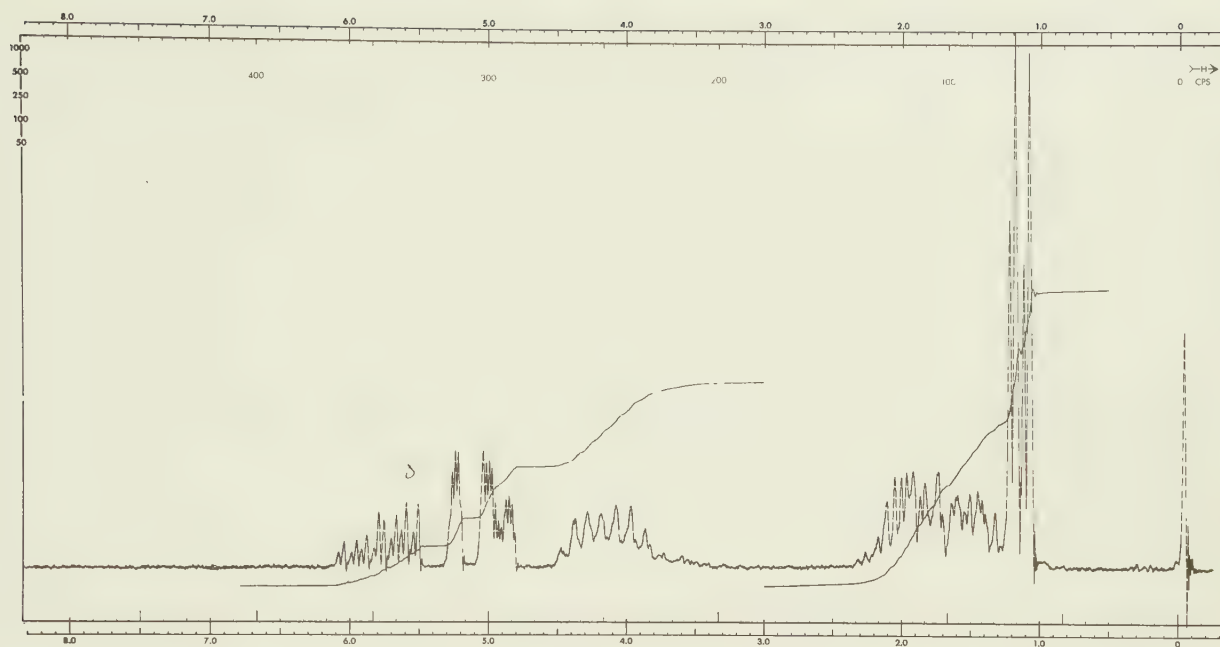
Spectre (28) : Epoxy-3,6 heptanol'que



SPECTRES DE
RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

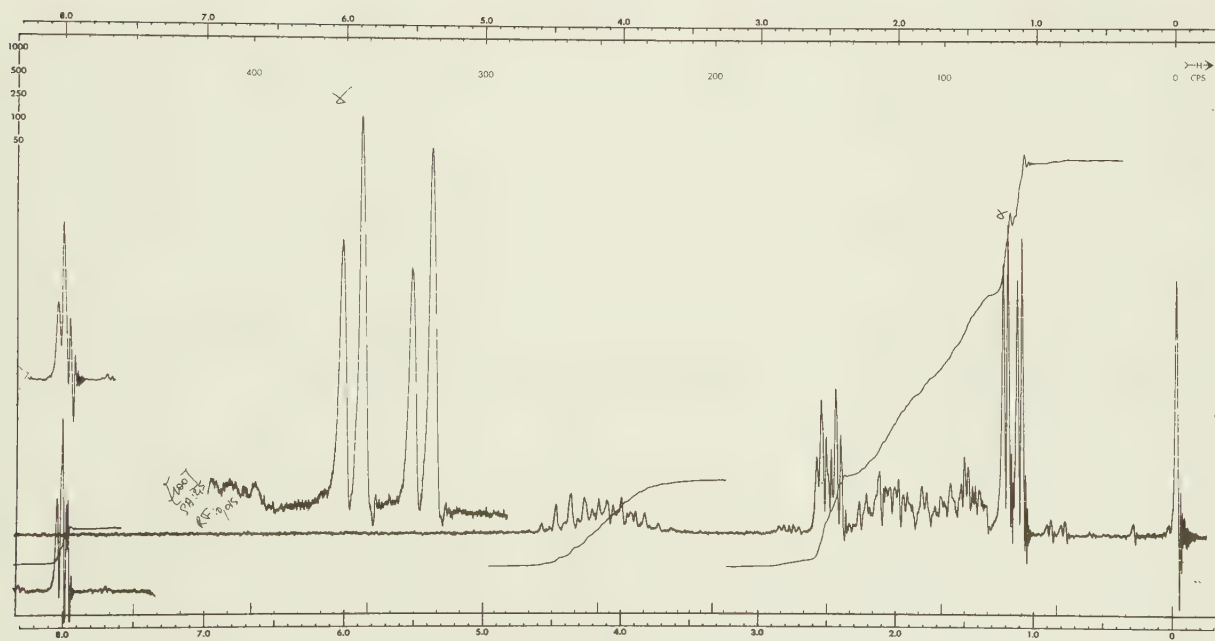
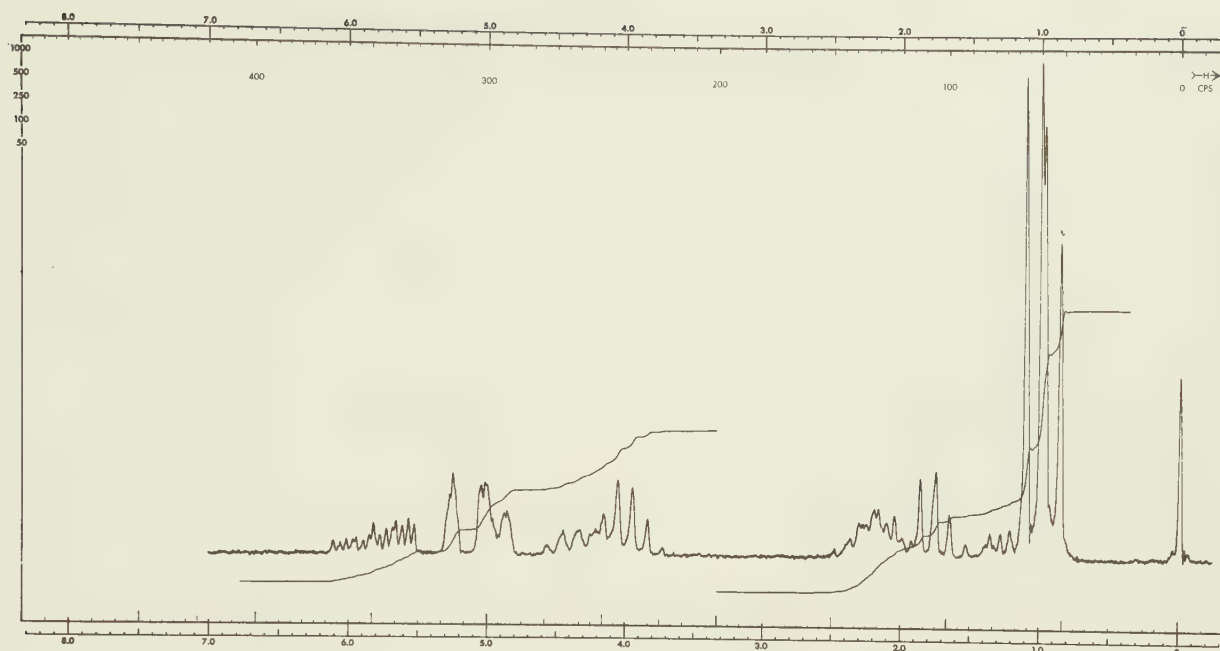
Spectre R M N (1) : Méthyl-2 vinyl-5 tétrahydrofuranne

Spectre R M N (2) : Diméthyl-2, 3 vinyl-5 tétrahydrofuranne



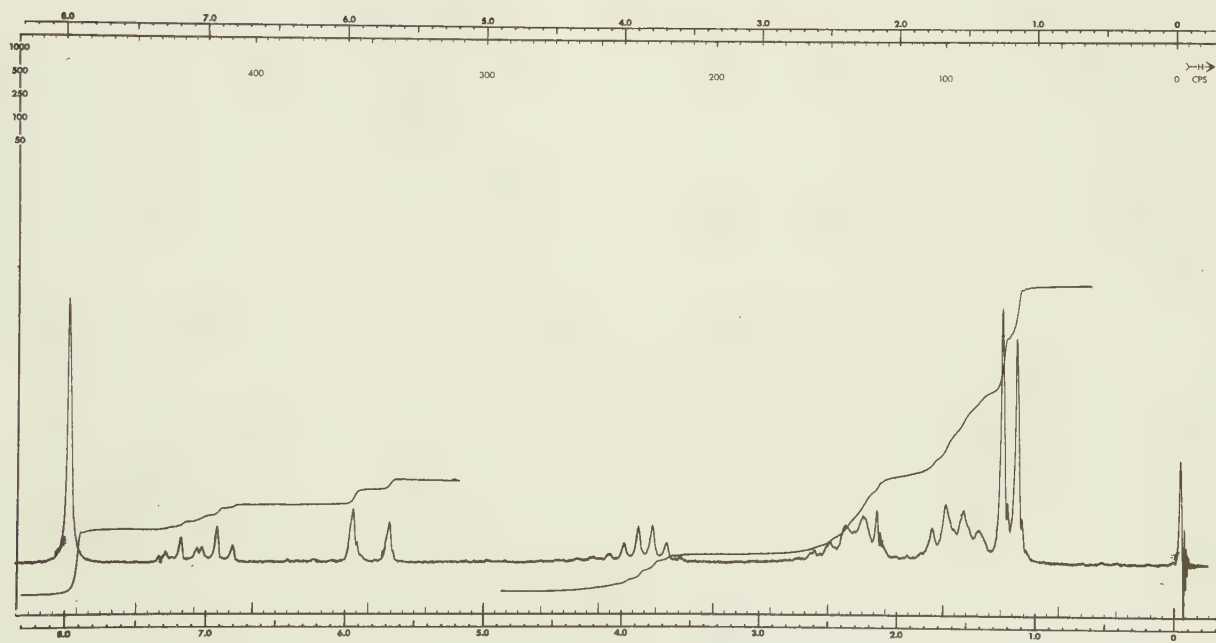
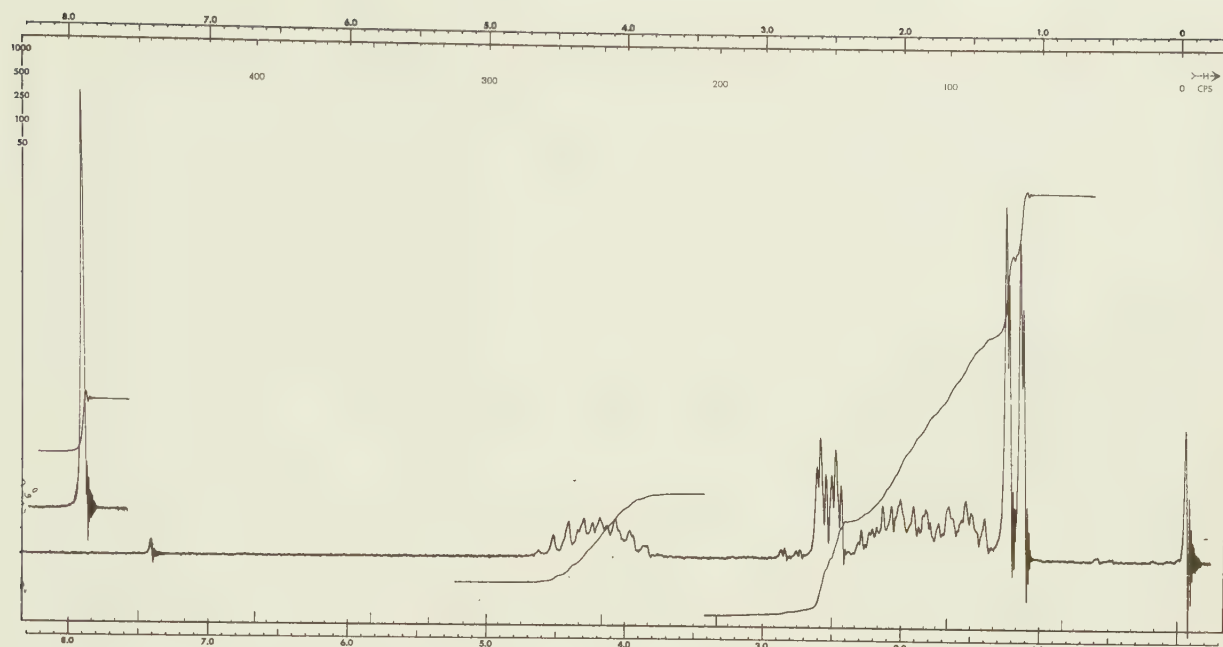
Spectre R M N (3) : Diméthyl-2, 3 vinyl-5 tétrahydrofuranne

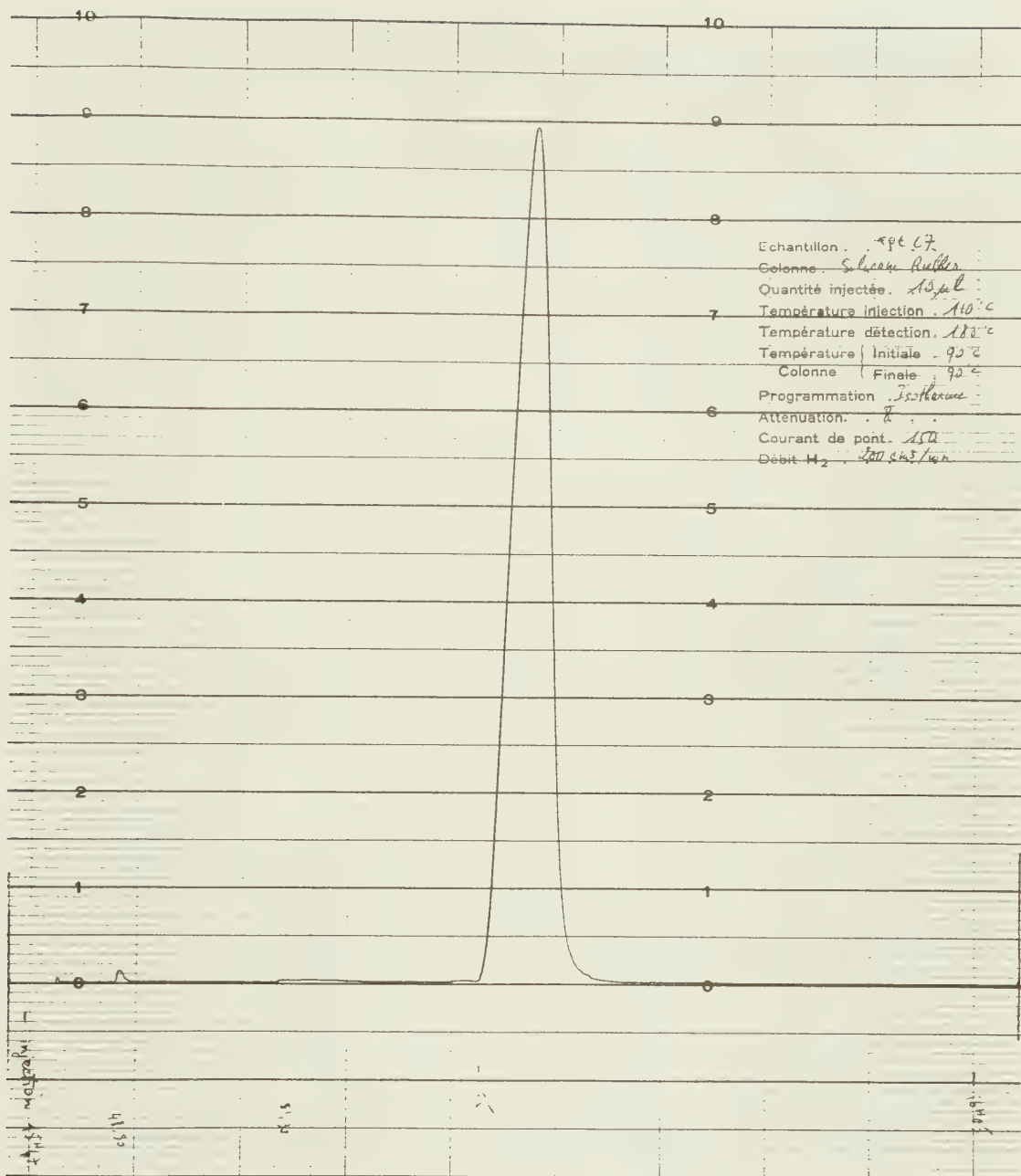
Spectre R M N (4) : Epoxy-3, 6 heptanal



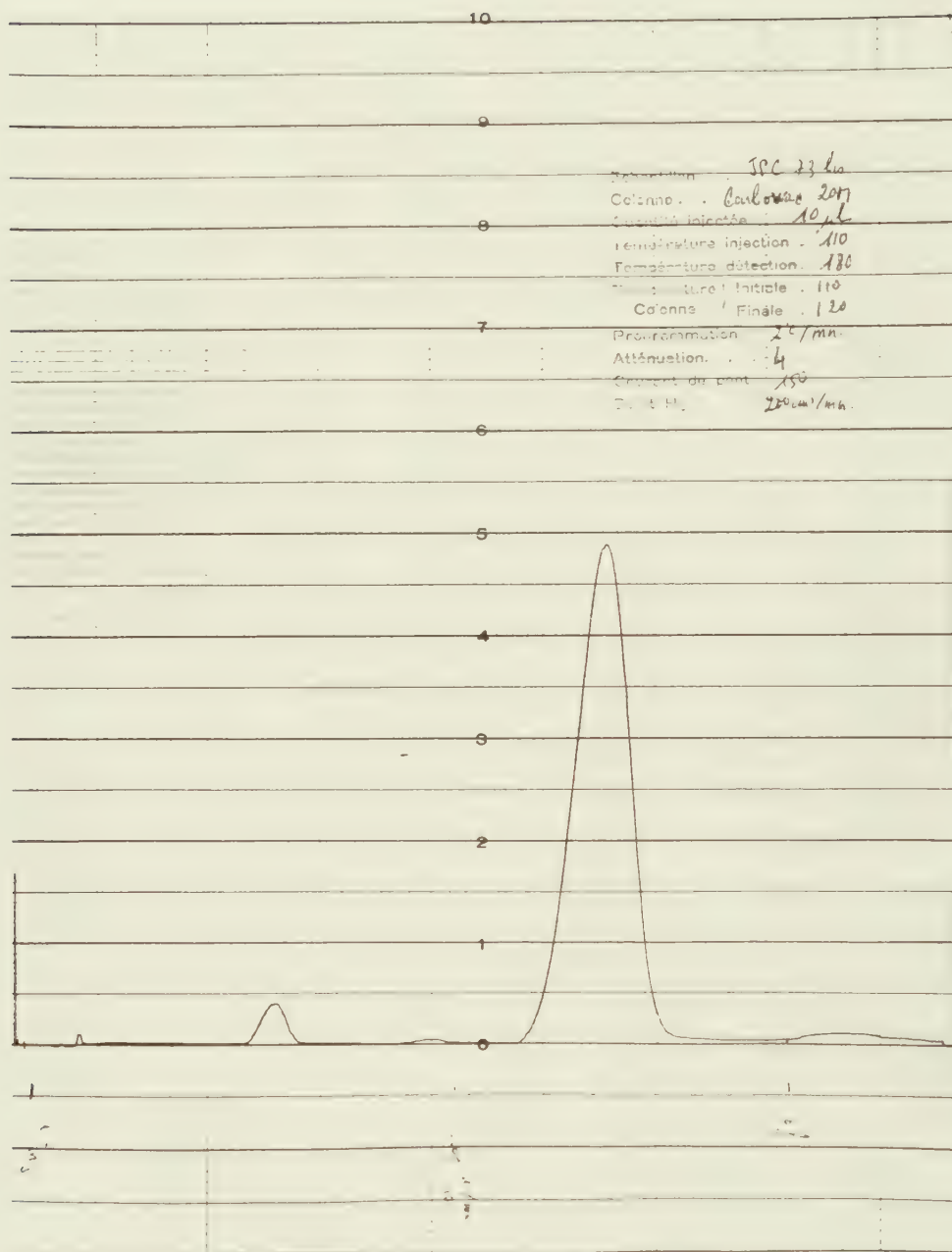
Spectre R M N (5) : Epoxy-3,6 heptanol'que

Spectre R M N (6) : Heptène-2 ol-6 ol'que trans

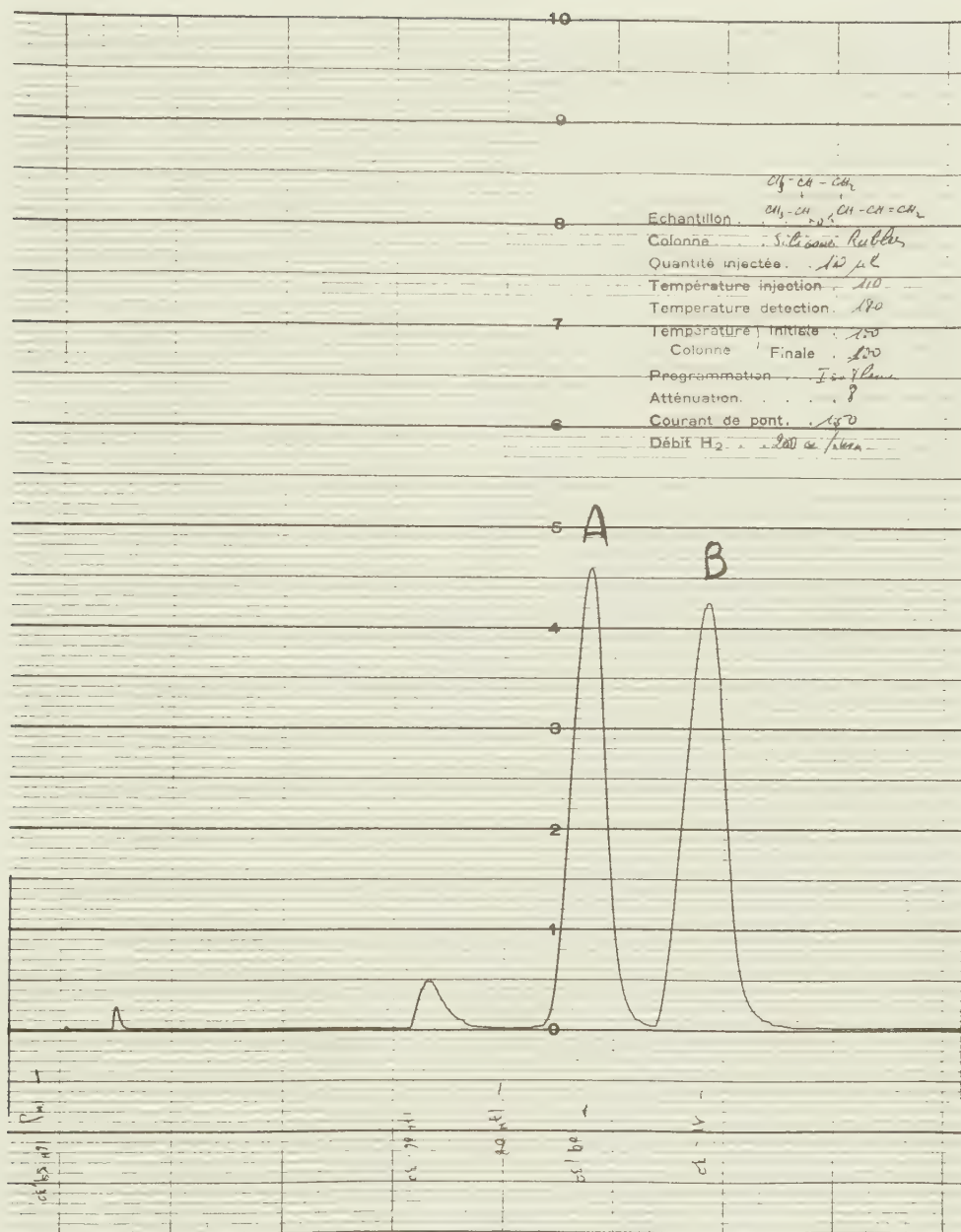




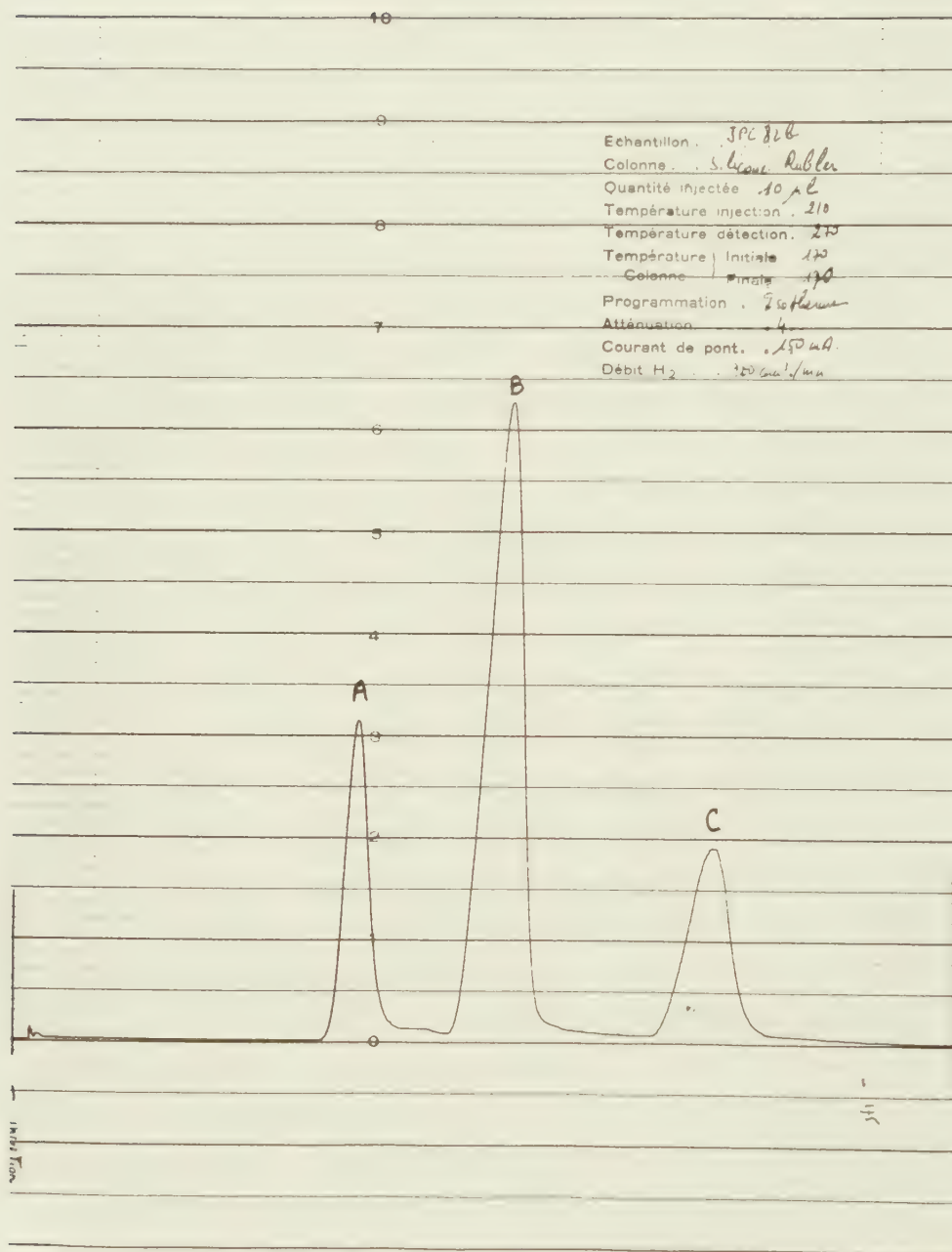
CHROMATOGRAMME N° 1



CHROMATOGRAMME N° 2



CHROMATOGRAMME N° 3



CHROMATOGRAMME N° 4

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

- 1 - C. FUSON, R.I. ARNOLD, H.G. COOKE, J. amer. chem. Soc., 1938, 60, 2272.
- 2 - K. ZIEGLER, W. SCHUMANN, E. WINKELMANN, Ann. Chem., 1942, 551, 120.
- 3 - D.A. van DORPS, J.F. ARENS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1946, 65, 338.
- 4 - J. ENGLISH, J.D. GREGORY, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 2123.
- 5 - E.R.H. JONES, D.G. O'SULLIVAN, M.G. WHITING, J. chem. Soc., 1949, p. 1415.
- 6 - E.C. HORNING et coll., J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 4841.
- 7 - J. ENGLISH, J.D. GREGORY, J.R. TROWBRIDGE, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 615.
- 8 - F. BOHLMANN, Chem. Ber., 1957, 90, 1519.
- 9 - J. COLONGE, et J. VARAGNAT, Bull. Soc. chim., 1963, 30, 1453.
- 10 - K. ZIEGLER, Ann. Chem., 1942, 551, 100.
- 11 - H. SCHMID, P. KARRER, Helv. Chim. Acta, 1946, 29, 573.
- 12 - E. HJELT, Ber., 1884, 17, 2883.
- 13 - K. FREUDENBERG, G. GEHRKE, Chem. Ber., 1951, 84, 443.
- 14 - C. ALLEN, J.R. BYERS, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 2683.
- 15 - K. FREUDENBERG, R. DILLENBURG, Chem. Ber., 1951, 84, 67.

- 16 - H.O. HUISMAN, A. SMITT, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas, 1952, 71, 899.
- 17 - B. WEEDON, R.J. WOODS, J.chem.Soc., 1951, p. 2687.
- 18 - K. FREUDENBERG, C. WILKE, Chem.Ber., 1952, 85, 78.
- 19 - O. SCHWARZKOFF et coll., Helv.Chim.Acta, 1949, 32, 443.
- 20 - P. KARRER, Helv.Chim.Acta, 1949, 32, 1962.
- 21 - R. PAUL, N. JOSEPH, Bull.Soc.chim., 1952, 19, 550.
- 22 - R.W. MARTIN, Anal.Chem., 1949, 21, 921.
- 23 - J. COLONGE, R. GELIN, Bull.Soc.chim., 1954, 21, 208.
- 24 - A.A. PETROV, J.gen.Chem.U.R.S.S., 1938, 8, 131.
- 25 - R.G. KADESCH, J.amer.chem.Soc., 1946, 68, 46.
- 26 - R.M. EVANS, L.N. OWENS, J.chem.Soc., 1949, p.239.
- 27 - W. REPPE et coll., Ann.Chem., 1955, 596, 120.
- 28 - H. KRZIKALLA, E. WOLDAN, D.R.P., 1941, n° 857.369.
- 29 - J. COLONGE, G. DESCOTES et E.J. MOURIER, Bull.Soc.chim., 1963, 30, 551.
- 30 - J. COLONGE, G. POILANE, Bull.Soc.chim., 1955, 22, 953.
- 31 - J. COLONGE, G. DESCOTES et G. POILANE, Bull.Soc.chim., 1959, 26, 408.
- 32 - J. COLONGE, G. DESCOTES, Bull.Soc.chim., 1959, 26, 815.
- 33 - R. PAUL, Bull.Soc.chim., 1934, 1, 973.
- 34 - C.CRISAN, Ann.Chim., 1956, 1, 436.
- 35 - F. NYSTROM, S.W. CHAIKIN, J.amer.chem.Soc., 1949, 71, 3245.
- 36 - R. PAUL, N. JOSEPH, Bull.Soc.chim., 1953, 20, 758.
- 37 - H.C. BROWN, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 6209.
- 38 - J. FICINI, Bull.Soc.chim., 1956, 23, 119.
- 39 - L. GOUIN, Ann.Chim., 1960, 5, 529.
- 40 - P.C. FREER, W.H. PERKIN, J.chem.Soc., 1887, 51, 837.

- 41 - H.R. SNYDER, F. Y. WERBER, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 2962.
- 42 - H.R. SNYDER, R. W. ROESKE, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 2965.
- 43 - H.R. SNYDER et coll., J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 5123.
- 44 - F.D. POPP, W.E. McEVEN, Chem. Rev., 1958, 58, 321.
- 45 - S. BALL, T.W. GOODWIN, R.A. MORTON, Biochem. J., 1948, 42, 516.
- 46 - M.Z. BARAKAT et coll., J. chem. Soc., 1956, p. 4685.
- 47 - E.F. PRATT, J.F. van de CASTLE, J. org. Chem., 1961, 26, 2973.
- 48 - M. HARFENIST, A. BAVLEY, W.A. LAZIER, J. org. Chem., 1954, 19, 1608.
- 49 - R.M. EVANS, Quart. Rev., 1959, 13, 61.
- 50 - J. ATTEMBURROW et coll., J. chem. Soc., 1952, p. 1094.
- 51 - C.D. ROBESON et coll., J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 4120.
- 52 - R.J. HIGH, W.C. WILDMAN, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 4399.
- 53 - D.L. TURNER, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 5175.
- 54 - H. RAPOPORT, S. MASAMUNE, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 4330.
- 55 - O. MANCERA et coll., J. Chem. Soc., 1953, p. 2189.
- 56 - F. SONDHEIMER et coll., J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 5930.
- 57 - R.J. GRITTER, T.J. WALLACE, J. Org. Chem., 1959, 24, 1051.
- 58 - J. LIEBIG, Ann. der Pharm., 1835, 14, 140.
- 59 - W. HEINTZ, J. WISLICENUS, Ann. der Phys. und Chem., 1859, 108, 101.
- 60 - F. W. SEMMLER, D. Chem. G., 1890, 23, 3556.
- 61 - J. BOUGAULT, Ann. Chim. Phys., 1902, 25, 519.
- 62 - B. TOLLENS, Ber., 1881, 14, 1950.
- 63 - M. DELEPINE, P. BONNET, Bull. Soc. chim., 1909, 5, 879.
- 64 - P. ROBINSON et coll., Tetrahedron, 1961, 15, 18.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1

PREMIERE PARTIE

<u>Chapitre I</u>	-	Réaction de Reformatsky entre γ -bromocrotonate d'éthyle et différents aldéhydes simples...	5
<u>Chapitre II</u>	-	Condensation du γ -bromocrotonate d'éthyle avec les dérivés sodés de composés à hydrogène mobile	19
<u>Chapitre III</u>	-	Réduction des esters obtenus à partir du γ -bromocrotonate d'éthyle	23

DEUXIEME PARTIE

<u>Chapitre I</u>	-	Condensation du chlorobuténol sur les esters d'acides β -cétoniques	33
<u>Chapitre II</u>	-	Condensation du chloro-1 tetrahydropyranyloxy -4 butène-2 sur les esters d'acides β -cétoniques	45
<u>Chapitre III</u>	-	Préparation d' ϵ -glycols monoéthyléniques.....	49

TROISIEME PARTIE

	<u>Pages</u>
<u>Chapitre I</u> - Préparation de polyalcoyl-vinyltétrahydro- furannes	57
<u>Chapitre II</u> - Préparation de polyalcoyl-tétrahydrofurannyl- acétaldéhydes	67
<u>Chapitre III</u> - Préparation d'acides alcoyltétrahydrofurannyl- acétiques	77
CONCLUSIONS GENERALES	83
SPECTRES INFRAROUGES	85
SPECTRES de R.M.N.	104
CHROMATOGRAMMES.....	111
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	115

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté :

"Les alliages de niobium résistant à haute température".

Vu :

Les Membres du Jury :

J. COLONGE

R. PÂRIS

J. CHOPIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences:

Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 29 Juin 1965

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

L M D

99, Av. de Saxe, LYON
Dépôt Légal - Juillet 1965

